N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ PARIS VI

PAR

Janine DAYET

Sujet de la thèse: " RÉFLEXION ET TRANSMISSION À LA SURFACE D'UN MILIEU ABSORBANT ISOTROPE. APPLICATION À L'ÉTUDE CRITIQUE DE QUELQUES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES DANS LE DOMAINE INFRAROUGE."

Soutenue le : 27 JUIN 1973 1973 devant la Commission d'Examen composée de

M.	MATHIEU	Président
Me	VINCENT	Examinateurs
MM.	FREYMANN	
	ABELES	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ PARIS VI

PAR

Janine DAYET

Sujet de la thèse : " RÉFLEXION ET TRANSMISSION À LA SURFACE D'UN MILIEU ABSORBANT ISOTROPE. APPLICATION À L'ÉTUDE CRITIQUE DE QUELQUES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES DANS LE DOMAINE INFRAROUGE. "

Soutenue le : 1973 devant la Commission d'Examen composée de

M.	MATHIEU	Président
Me	VINCENT	Examinateurs
MM.	FREYMANN	
	ABELES	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime mes très vifs remerciements à Monsieur J.LECOMTE, Membre de l'Institut, pour son bienveillant accueil au sein du groupe de Recherches de Spectroscopie infrarouge au Département de Recherches Physiques.

Ce travail a été effectué sous la direction de Madame J.VINCENT, Directeur de Recherches au C.N.R.S. Je suis heureuse de lui exprimer ici ma vive reconnaissance pour les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de ce travail et pour sa sollicitude réconfortante.

Monsieur le Professeur J.P.MATHIEU a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je suis très sensible à l'intérêt qu'il a porté à ce travail et je lui en exprime ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur R.FREYMANN, qui a été mon parrain au C.N.R.S. trouve ici le témoignage de mon profond respect.

Je remercie également Monsieur le Professeur F.ABELES qui a accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Mes chaleureux remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur P .FEAUTRIER et à ma soeur N.FEAUTRIER, chargé de recherches au C.N.R.S., pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée dans la partie numérique de ce travail.

La construction de l'appareillage a bénéficié des conseils de Monsieur F.GANS, Maître de recherches au C.N.R.S., et de l'aide de Monsieur J.VAGNER, ingénieur du CNAM. Je leur adresse mes vifs remerciements.

Je réunis dans une même pensée amicale tous les chercheurs et techniciens de l'Equipe Infrarouge et tout particulièrement Monsieur NGUYEN TAN qui m'a apporté son efficace collaboration.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les chercheurs et techniciens du Département de Recherches Physiques pour la sympathie qu'ils m'ont manifestée et pour la part qu'ils ont prise à la réalisation de ce travail, notamment Monsieur LOUIS et Mesdemoiselles J.LE GAL LA SALLE et M.GROSJEAN pour leur aide indispensable à l'impression de ce mémoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544720_0009

P L A N

INTRODUCTION

Chapitre I : Réflexion et transmission à la surface d'un milieu absorbant isotrope. Application à la lame à faces parallèles.

- I - Transmission et réflexion d'une onde plane, polarisée perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence, à la traversée d'une surface de séparation d'un milieu non absorbant, avec un milieu absorbant.

I.1.- Propagation des ondes.

I.2.- Etude des ondes principales dans un milieu absorbant.

I.3.- Transmission et réflexion. Coefficients de transmission et de réflexion.

I.4.- Facteurs de transmission et de réflexion.

I.5.- Transmission et réflexion dans le passage d'un milieu absorbant à un milieu non absorbant.

- II - Transmission d'une lame à faces parallèles absorbante épaisse baignant dans un milieu transparent.

- III - Courbes de réflexion et de transmission.

III.1- Etude de $R_{1\perp}$ et de $R_{1//}$

III.2- Etude de $T_{\perp}$ et de $T_{//}$

- IV - Conclusion

Chapitre II : Méthodes de mesure.

- I - Méthode du réfractomètre d'Abbe.

I.1.- Principe.

I.2.- Erreur Δn dans les mesures d'indice par réflexion.

I.3.- Erreur Δn dans les mesures d'indices par transmission.

I.4.- Conclusion.

Chapitre III

1) J.DAYET
Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris 1961

2) J.VINCENT-GEISSE; J.LECOMTE
Revue d'Optique, 37 (1958) p.295

3) J.VINCENT-GEISSE
C.R. Acad. Sc. Paris, 224 (1947) p.818

4) J.DAYET
C.R. Acad. Sc. Paris, 253 (1961) p.2905

5) C.H.ROBERTON; D.WILLIAMS
J.O.S.A. 61 (1971) p.1316

6) J.VINCENT-GEISSE
J. de Phys. 26 (1965) p.289

7) A.G.GILBY; J.BURR; J.W.KRUGER; B.CRAWFORD
J. Phys. Chem. 70 (1966) p.1525

INTRODUCTION

Lorsque ce travail a été entrepris, il avait pour but essentiel d'étendre aux substances absorbantes les méthodes optiques de détermination de l'indice de réfraction, en particulier celle du réfractomètre d'Abbe. En effet, dans le cadre d'études menées au laboratoire dans le proche infrarouge, des différences systématiques avaient été observées entre les valeurs obtenues pour l'indice de réfraction au moyen de méthodes différentes. Or l'extension aux substances absorbantes, des formules de Fresnel, présentait des difficultés, à la fois théoriques et numériques, dont la nature avait été clairement mise en évidence dans un mémoire d'Arzeliès (1). La transmission d'une lame absorbante épaisse n'avait, en particulier, jamais été calculée. Même dans le cas bien connu des formules de réflexion, le calcul numérique se présentait d'une manière si complexe qu'il n'avait pu être effectué, à l'époque, que dans quelques cas particuliers.

Nous avons donc été amenée à reprendre le problème de la réflexion et de la transmission par des milieux absorbants, à la base, à partir des équations de Maxwell. Ce travail fait l'objet du premier chapitre; on y expose le calcul de l'onde réfléchie et de l'onde transmise à la surface séparant un milieu transparent d'un milieu absorbant et enfin celui du facteur de transmission d'une lame absorbante épaisse, indispensable à l'étude critique de la méthode d'Abbe. Les formules ont été mises sous une forme commode pour le calcul par ordinateur et les valeurs numériques données sous forme de graphiques. Au moment de la parution de l'article exposant ces résultats (2) nous avons eu connaissance d'un travail parallèle de Vasicek (3) qui, utilisant un procédé différent, arrivait aux mêmes conclusions, après avoir souligné les difficultés du problème et expliqué l'origine des erreurs trouvées sur ce sujet dans certains mémoires.

Au moment où ce premier travail s'achevait, Fahrenfort (4) proposait une nouvelle méthode de détermination des constantes optiques, appelée par lui "Réflexion totale atténuée". Comme cette méthode reposait précisément sur les formules précédentes il nous a paru intéressant de joindre à l'étude de la réfractométrie d'Abbe, celle de la réflexion totale atténuée. En effet cette méthode, si intéressante à beaucoup d'égards, présente des difficultés pratiques d'application, dues, d'une part, à la complexité des formules qui fournissent les constantes optiques et, d'autre part, au fait que l'incertitude sur les résultats peut, si l'on n'y prend garde, excéder largement les quantités mesurées. L'objet du deuxième chapitre est l'étude critique, à partir des résultats du premier, des méthodes du réfractomètre d'Abbe et de réflexion totale atténuée, de leurs conditions d'utilisation et de leurs limites de validité. Un procédé itératif de calcul des constantes optiques sur ordinateur est par ailleurs proposé.

Enfin le troisième chapitre concerne l'application pratique des deux méthodes précédentes, et de la méthode interférentielle en plus, à la détermination de l'indice de réfraction ou des deux constantes optiques de substances liquides dans l'infrarouge, dans des domaines d'absorption variée.

CHAPITRE I

REFLEXION ET TRANSMISSION A LA SURFACE D'UN MILIEU ABSORBANT ISOTROPE. APPLICATION A LA LAME A FACES PARALLELES.

Notre point de départ est la théorie électromagnétique de la lumière et les équations de Maxwell. Nous pouvons d'abord rappeler très schématiquement ce qui, microscopiquement, distingue un milieu absorbant d'un milieu transparent.

On admet généralement en électrostatique que la polarisation électrostatique est due au déplacement des particules chargées à l'intérieur des molécules. Les mouvements de ces particules ne sont pas libres puisqu'elles ne peuvent sortir de la molécule. Elles subissent des oscillations forcées sous l'action du champ électrique de l'onde lumineuse.

Les équations de Maxwell sont valables quelle que soit la nature du milieu. Dans un milieu non magnétique, elles fournissent entre les vecteurs champ électrique $\vec{E}$, champ magnétique $\vec{H}$ et courant électrique $\vec{i}$ les relations :

$$\frac{4\pi \vec{i}}{c} = \text{rot } \vec{H} \qquad (1)$$

$$\frac{\mu_o}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\text{rot } \vec{E} \qquad (2)$$

Pour un diélectrique, le courant électrique $\vec{i}$ est la somme du courant de déplacement $\vec{i}_o = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ ne correspondant à aucun déplacement réel de charges électriques et au courant de polarisation dû au déplacement réel de charges électriques dans le milieu.

Etudions le mouvement d'une charge e de masse m sous l'action du champ électrique $\vec{E}$. Nous admettons que cette charge est soumise à une force de rappel $- m \omega_o^2 \vec{r}$ proportionnelle à son

élongation $\vec{r}$ et à une force de frottement $- m \omega_o f \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$ proportionnelle à sa vitesse. L'équation donnant son élongation est de la forme :

$$- \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \omega_o f \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \omega_o^2 \vec{r} = \frac{\vec{E}}{m} e \qquad (3)$$

Supposons maintenant qu'il y a N charges identiques par unité de volume. Le courant de polarisation produit par le déplacement de ces charges a pour intensité $N e \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$.

Nous pouvons donc écrire le courant $\vec{i}$ sous la forme :

$$\vec{i} = \frac{\varepsilon_o}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + N e \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \qquad (4)$$

Supposons que nous ayons une onde monochromatique de pulsation ω se propageant suivant $O x$. Il nous faut trouver un système de fonctions $\vec{E}$, $\vec{H}$, $\vec{r}$ et $\vec{i}$ solutions des équations (1), (2), (3) et (4).

Posons :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_o \exp(-ikx + i\omega t) \\ \vec{H} &= \vec{H}_o \exp(-ikx + i\omega t) \\ \vec{r} &= \vec{r}_o \exp(-ikx + i\omega t) \\ \vec{i} &= \vec{i}_o \exp(-ikx + i\omega t) \end{aligned} \qquad (5)$$

Il est facile de montrer que, sauf pour des valeurs particulières de ω et pour un coefficient de frottement f nul, $\vec{E}$ est tel que

$$\text{div } \vec{E} = 0$$

Les équations (1) et (2) nous donnent alors :

$$\frac{4\pi}{c} \frac{\partial \vec{i}}{\partial t} = \frac{c}{\mu_o} \Delta \vec{E}$$

On peut éliminer $\vec{i}$ entre cette équation et l'équation (4).
Il nous reste alors avec l'équation (3) deux équations donnant $\vec{E}$ et $\vec{r}$. Lorsque l'on cherche des solutions de la forme (5), on trouve que k^2 et ω^2 sont liés par une relation qui, dans le cas parti-

culier que nous avons choisi, s'écrit :

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} \quad \frac{1}{\varepsilon \quad \mu_o} - 1 = \frac{4 \pi N e^2}{m \varepsilon_o} \quad \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i \omega \omega_o f}$$

On constate qu'en général k est un nombre complexe.

Si nous posons $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon$

l'équation que nous avons obtenue liant k^2 et ω devient, en posant $\varepsilon_o = \mu_o = 1$:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4 \pi N e^2}{m} \quad \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i \omega \omega_o f} \qquad (6)$$

Lorsque le milieu est transparent, ε est réel et représente la permittivité relative et k n'est autre que le nombre d'ondes de l'onde sinusoïdale du milieu.
Nous voyons que phénomènologiquement le milieu absorbant peut se caractériser par une permittivité relative complexe.

Nous admettons que ce que nous avons démontré dans un cas particulier de milieu absorbant est encore valable dans le cas général. Ceci nous amène donc à caractériser le milieu absorbant par un indice complexe $n - i \varkappa$ tel que

$$\varepsilon = (n - i \varkappa)^2 \qquad (7)$$

Posons

$$k = \frac{2\pi (n - i \varkappa)}{\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

La solution des équations de Maxwell s'écrit donc :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \quad \exp (- i k x + i \omega t)$$
$$\vec{H} = \vec{H}_o \quad \exp (- i k x + i \omega t) \qquad (8)$$

Seule la partie réelle représente la grandeur physique.

Notre but dans ce premier chapitre est d'étudier de façon systématique les facteurs de réflexion et de transmission d'une lame absorbante en fonction des paramètres physiques caractérisant cette lame (indice, coefficient d'absorption et épaisseur) et de l'angle d'incidence. C'est pourquoi, nous reprenons dans la première

partie de ce chapitre le travail d'Arzeliès [1] sur la transmission et la réflexion d'une onde plane à la traversée d'une surface de séparation entre un milieu non absorbant et un milieu absorbant, en vue d'obtenir des formules aisément calculables. La deuxième partie est consacrée à la transmission d'une lame à faces parallèles absorbante épaisse, baignant dans un milieu transparent, ce qui constituait lorsque nous avons commencé cette étude, un travail original. Enfin, nous donnons dans la dernière partie les courbes de réflexion et de transmission obtenues, à partir de formules, par calcul sur ordinateur. Ces courbes serviront de base à l'étude des méthodes de mesures d'indices et de coefficients d'absorption que nous ferons dans le chapitre suivant.

- I - Transmission et réflexion d'une onde plane, polarisée perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence, à la traversée d'une surface de séparation d'un milieu non absorbant, avec un milieu absorbant.

Nous utilisons dans tout ce chapitre les notations de Hadley et Dennison (2).

Prenons un axe Ox perpendiculaire à la trace de la surface de séparation sur le plan d'incidence. Soit n_1 l'incidence du milieu incident 1 supposé transparent, $n_2 - i\,\varkappa_2$ l'indice du milieu 2 supposé absorbant, $\vec{\xi}_1$ et $\vec{\eta}_1$ les vecteurs unitaires des normales aux ondes respectivement incidente et réfléchie, orientés dans le sens de la propagation, $\vec{\xi}_2$ le vecteur unitaire de la normale commune au champ électrique $\vec{E}_2$ et magnétique $\vec{H}_2$ dans le 2è milieu, également orienté dans le sens de la propagation et $\vec{\xi}$ le vecteur unitaire porté par Ox (voir figure 1a faite dans le plan d'incidence).

L'onde incidente est caractérisée par le champ électrique $\vec{E}_{11}$ et le champ magnétique $\vec{H}_{11}$. Elle donne lieu à une onde plane réfléchie et à une onde plane transmise dont les champs électriques et magnétiques sont respectivement notés $\vec{E}_{12}$, $\vec{H}_{12}$ et $\vec{E}_2$, $\vec{H}_2$.

Soit $\vec{r}$ le rayon vecteur du point courant M du premier ou du deuxième milieu. Les lois de propagation des champs électriques et magnétiques nous permettent d'écrire les expressions de ces champs, au point courant.

Posons : $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1$, $k_2 = \frac{2\pi}{\lambda} (n_2 - i \varkappa_2)$

d'après l'équation 8, nous avons :

- pour le champ électrique :

$$\begin{aligned} &\text{onde incidente} && \vec{E}_{11} = \vec{E}^{\circ}_{11} && \exp(-i k_1 \vec{\xi}_1 . \vec{r} + i \omega t) \\ &\text{onde réfléchie} && \vec{E}_{12} = \vec{E}^{\circ}_{12} && \exp(-i k_1 \vec{\eta}_1 . \vec{r} + i \omega t) \\ &\text{onde transmise} && \vec{E}_2 = \vec{E}^{\circ}_2 && \exp(-i k_2 \vec{\xi}_2 . \vec{r} + i \omega t) \end{aligned} \quad (9)$$

- pour le champ magnétique (nous n'étudions que les milieux de perméabilité égale à celle du vide) :

$$\begin{aligned} &\text{onde incidente} && \vec{H}_{11} = \frac{k_1}{\omega \mu_o} \vec{\xi}_1 \wedge \vec{E}^{\circ}_{11} && \exp(-i k_1 \vec{\xi}_1 . \vec{r} + i \omega t) \\ &\text{onde réfléchie} && \vec{H}_{12} = \frac{k_1}{\omega \mu_o} \vec{\eta}_1 \wedge \vec{E}^{\circ}_{12} && \exp(-i k_1 \vec{\eta}_1 . \vec{r} + i \omega t) \\ &\text{onde transmise} && \vec{H}_2 = \frac{k_2}{\omega \mu_o} \vec{\xi}_2 \wedge \vec{E}^{\circ}_2 && \exp(-i k_2 \vec{\xi}_2 . \vec{r} + i \omega t) \end{aligned} \quad (10)$$

Les conditions de continuité des composantes tangentielles des vecteurs champ électrique et magnétique à la surface de séparation $x = 0$ nous permettent d'obtenir les relations entre les vecteurs $\vec{\xi}_1, \vec{\eta}_1, \vec{\xi}_2$ et $\vec{E}_{11}, \vec{E}_{12}, \vec{E}_2$.

Nous allons étudier d'abord la propagation des ondes, puis les ondes principales dans le milieu absorbant; nous donnerons ensuite les expressions des coefficients de transmission et de réflexion.

I.1 - Propagation des ondes.

Pour que les composantes tangentielles des champs soient continues à la surface $x = 0$ quel que soit t , il est d'abord nécessaire que les arguments des exponentielles des trois sortes d'ondes soient les mêmes. Ceci implique d'abord qu'elles ont même pulsation ω (ce que

nous avons écrit a priori pour éviter un excès de notation).

Nous avons ensuite les égalités :

$$\omega t - k_1 \vec{\xi}_1 . \vec{r} = \omega t - k_1 \vec{\eta}_1 . \vec{r} = \omega t - k_2 \vec{\xi}_2 . \vec{r} \quad \text{pour } x = 0$$

- La première de ces égalités s'écrit :

$$\vec{\xi}_1 . \vec{r} = \vec{\eta}_1 . \vec{r}$$

Soit θ_1 l'angle d'incidence et θ'_1 l'angle de réflexion. θ_1 et θ'_1 sont donc liés par la relation :

$$\sin \theta'_1 = \sin \theta_1 \qquad \text{soit} \qquad \theta'_1 = \pi - \theta_1 \tag{11}$$

<u>Nous obtenons la loi de la réflexion</u> : la réflexion est plane et l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence.

- La deuxième égalité s'écrit :

$$k_1 \vec{\xi}_1 . \vec{r} = k_2 \vec{\xi}_2 . \vec{r} \tag{12}$$

et <u>exprime la loi de la réfraction</u>.

Par analogie avec ce qui se passe dans les milieux transparents, nous pouvons définir un angle θ_2 complexe tel que :

$$k_2 \sin \theta_2 = k_1 \sin \theta_1 \tag{13}$$

<u>θ_2 est l'angle de réfraction lorsque le milieu est transparent mais n'a aucune signification physique pour les milieux absorbants</u>. Nous l'introduisons uniquement pour faciliter le calcul. En introduisant l'indice relatif $n = \frac{n_2}{n_1}$ et le coefficient d'absorption relatif $\varkappa = \frac{\varkappa_2}{n_1}$, nous avons les relations suivantes :

$$\sin \theta_2 = \frac{k_1}{k_2} \sin \theta_1 = \frac{n_1}{n_2 - i \varkappa_2} \sin \theta_1 = \frac{n + i \varkappa}{n^2 + \varkappa^2} \sin \theta_1$$

Posons $\cos \theta_2 = U - i V$

et
$$\begin{cases} X = 1 - \dfrac{n^2 - \varkappa^2}{(n^2+\varkappa^2)^2} \sin^2\theta_1 \\ Y = \dfrac{2\, n\, \varkappa}{(n^2+\varkappa^2)^2} \sin^2\theta_1 \end{cases}$$

Nous avons
$$\begin{cases} U = \left[\dfrac{X + \sqrt{X^2+Y^2}}{2}\right]^{1/2} \\ V = \left[\dfrac{-X + \sqrt{X^2+Y^2}}{2}\right]^{1/2} \end{cases}$$

Par suite nous obtenons :

$$-i\, k_2\, \vec{\xi}_2 \cdot \vec{r} = -k_1 \left[x\,(n\,V + \varkappa\,u) + i\,(y \sin\theta_1 + x\,(n\,U - \varkappa\,V))\right]$$

Cette dernière expression nous permet de préciser l'onde dans un milieu absorbant :

- les surfaces d'amplitude constante sont des plans x = cte parallèles à la surface de séparation, et le coefficient d'extinction de l'onde réfractée est $n_2\,V + \varkappa_2\,U$.
- les surfaces de phase constante sont les plans

$$y \sin\theta_1 + x\,(n\,U - \varkappa\,V) = \text{cte}$$

La normale à ces plans fait un angle θ_2' avec $O\,x$,

θ_2' est tel que $\operatorname{tg}\theta_2' = \dfrac{\sin\theta_1}{n\,U - \varkappa\,V}$

θ_2' est l'"angle de réfraction" des phases.

L'onde dans le milieu absorbant est donc inhomogène puisque les plans de phase constante et les plans d'amplitude constante ne coïncident pas.

I.2 - Etude des ondes principales dans un milieu absorbant.

Les ondes principales sont celles pour lesquelles le champ électrique est, soit perpendiculaire, soit parallèle au plan d'incidence. Nous nous proposons d'étudier la structure de ces ondes dans le 2è milieu.

Nous allons d'abord faire un bref rappel des résultats lorsque le milieu est transparent, puis nous en ferons l'étude détaillée dans un milieu absorbant en nous attachant à décrire des cas particuliers permettant une meilleure compréhension physique.

I.2.a - Ondes principales dans un milieu transparent.

Nous supposons d'abord $\varkappa_2 = 0$

Nous pouvons distinguer deux sortes d'ondes :

- les ondes planes ordinaires telles que $\sin^2\theta_2 < 1$, $\cos\theta_2$ réel
- les ondes planes évanescentes telles que $\sin^2\theta_2 > 1$, $\cos\theta_2$ imaginaire pur

Or d'après la relation (12), nous avons :

$$- i\, k_2\, \vec{\xi}_2 \cdot \vec{r} = - \frac{2\pi i}{\lambda} n_2 (x \cos\theta_2 + y \sin\theta_2)$$

Dans le dernier cas, $- \frac{2\pi i}{\lambda} \cos\theta_2$ est réel, et il y a diminution de l'intensité de l'onde dans la direction $O\,x$. La propagation a lieu suivant $O\,y$, parallèlement à la surface de séparation : il y a réflexion totale.

I.2.b - Ondes principales dans un milieu absorbant.

Soit le champ électrique $\vec{E}_2$ et le champ magnétique $\vec{H}_2$ au point $\vec{r}$ du milieu 2 (formules 9 et 10).

Dans l'expression de $\vec{H}_2$, $\vec{\xi}_2 \wedge \vec{E}_2^o$ est le produit vectoriel des vecteurs $\vec{\xi}_2$ et $\vec{E}_2^o$. Il représente un vecteur perpendiculaire à $\vec{\xi}_2$ et $\vec{E}_2^o$, de module égal à $|\vec{E}_o^o|$ et de phase égale à celle de $\vec{\xi}_2$ (en prenant la phase de $\vec{E}_2^o$ comme origine des phases). La relation (12) nous donne :

$$k_2\, \vec{\xi}_2 \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda} [(n_2 - i\varkappa_2)\, y \sin\theta_2 + (n_2 U - \varkappa_2 V)x - i\,(n_2 V + \varkappa_2 U)x]$$

avec $(n_2 - i\,\varkappa_2) \sin\theta_2 = n_1 \sin\theta_1$

Nous devons séparer deux cas :

- celui où le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence (onde principale 1).

- celui où le champ électrique est parallèle au plan d'incidence (onde principale 2).

Le champ le plus général peut s'étudier en le décomposant en une composante perpendiculaire au plan d'incidence et une composante parallèle.

Champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence (Onde TE)

Nous écrivons les composantes réelles respectives de $\vec{E}_2$ et de $\vec{H}_2$.

$$\vec{E}_2 \left| \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ \mathcal{E}_z \end{array} \right. \qquad \vec{H}_2 \left| \begin{array}{l} \dfrac{k_2}{\omega \mu_o} \sin\theta_2 \, \mathcal{E}_z \\ \dfrac{k_2}{\omega \mu_o} \cos\theta_2 \, \mathcal{E}_z \\ 0 \end{array} \right.$$

avec

$$\mathcal{E}_z = \mathcal{E}_z^o \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda}(n_2 V + \varkappa_2 U)\, x\right] \cos\left[\omega t - y \sin\theta + x(n_2 U - \varkappa_2 V)\frac{2\pi}{\lambda}\right]$$

Le champ électrique se propage sans changer de direction.

Etudions le champ magnétique. Nous avons :

$$k_2 \sin\theta_2 = \frac{2\pi}{\lambda}(n_2 - i\,\varkappa_2)\sin\theta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \sin\theta_1$$

$k_2 \sin\theta_2$ est donc réel et $\mathcal{H}_x$ est en phase avec $\mathcal{E}_z$. Par contre $\mathcal{H}_y$ possède un déphasage φ . Il est facile de démontrer que $\vec{H}_2$ est une vibration elliptique d'ellipticité φ telle que

φ = argument de $k_2 \cos\theta_2$.

Avec les notations que nous avons déjà utilisées :

$$k_2 \cos\theta_2 = (n_2 - i\,\varkappa_2)(U - i\,V)\frac{2\pi}{\lambda}$$

donc $$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{\varkappa_2 U + n_2 V}{n_2 U - \varkappa_2 V} = - \frac{b}{a} \qquad (14)$$

avec $$\begin{cases} b = n V + \varkappa U \\ a = - \varkappa V + n U \end{cases} \qquad (15)$$

b et a sont deux variables qui s'introduisent naturellement, nous les retrouverons plus tard.

En résumé : lorsque le champ électrique est normal au plan d'incidence, le champ magnétique se trouve dans le plan d'incidence et décrit une ellipse.

Cas particuliers.

1 - Supposons l'incidence normale

$$\theta_1 = 0 \ , \ \theta_2 = 0 \ , \ U = 1 \ , \ V = 0$$

donc $$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{\varkappa_2}{n_2}$$

2 - Si le second milieu est transparent

$$\varkappa_2 = 0 \quad \text{et} \quad Y = 0$$

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{V}{U}$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{0}{X + \sqrt{X^2}}$$

Nous retrouvons rapidement les deux cas de réfraction vitreuse.

- si $\cos^2 \theta_2 > 0$

$$X + \sqrt{X^2} = 2 \cos^2 \theta_2 > 0 \quad \text{et} \quad \operatorname{tg} \varphi = 0$$

H_{2x} et H_{2y} sont en phase et l'extrêmité de $\vec{H}_2$ décrit une droite. $\vec{H}_2$ et $\vec{E}_2$ sont en phase et conservent chacun la même direction. L'onde réfractée est plane et ordinaire.

- si $\cos^2 \theta_2 < 0$

$X + \sqrt{X^2} = 0$, $\operatorname{tg} \varphi = \frac{0}{0}$. Levons l'indétermination en calculant directement la phase de $\frac{H_{2y}}{H_{2x}}$

Fig. 1a

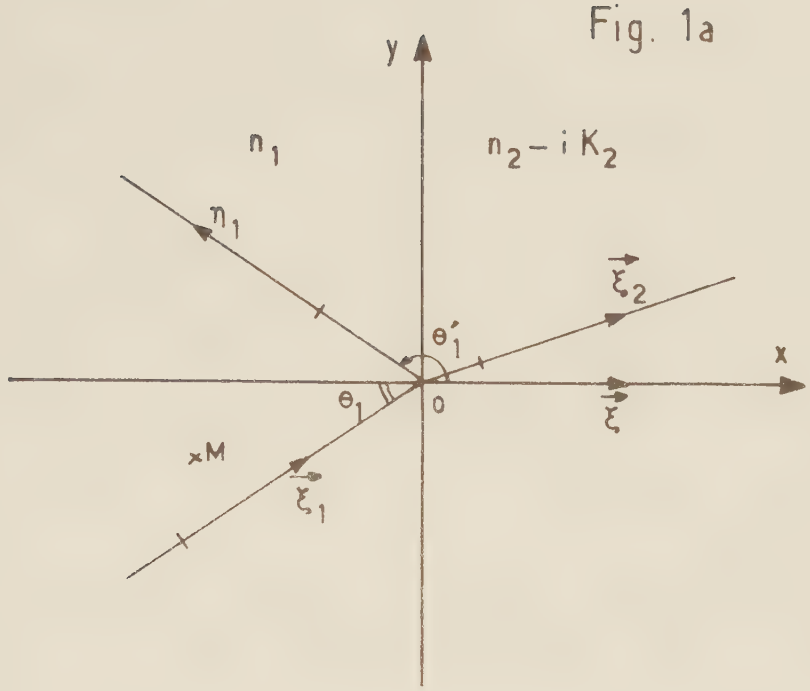
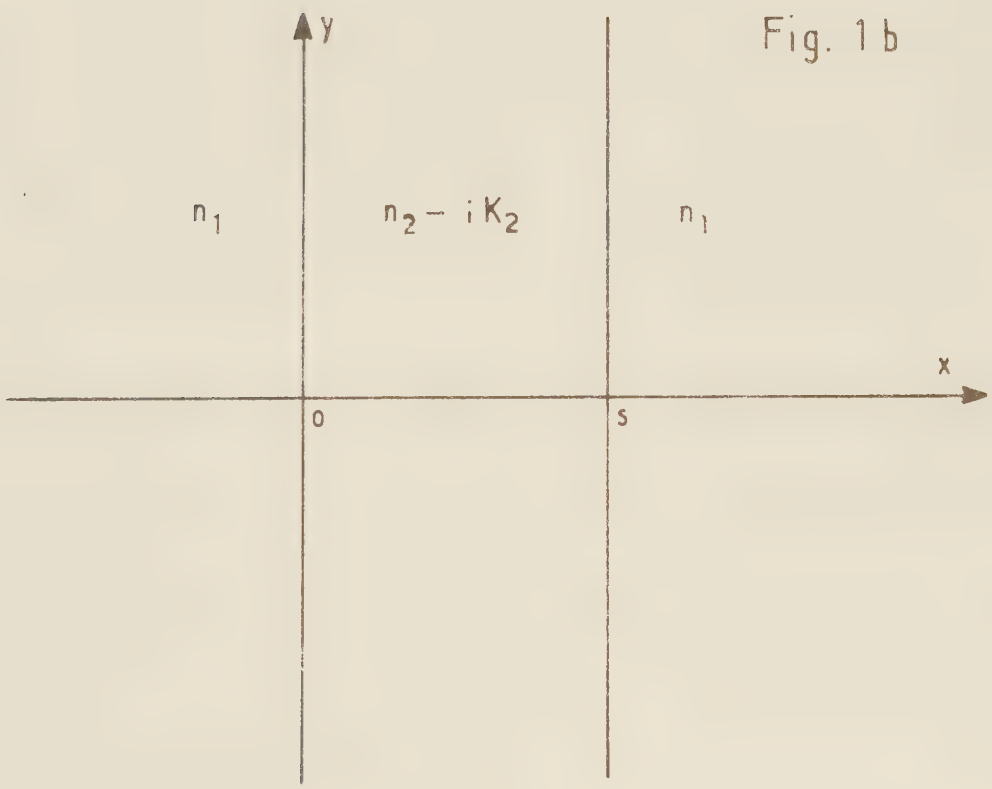

y
n_1
$n_2 - iK_2$
η_1
$\vec{\xi}_2$
θ'_1
x
θ_1
0
$\vec{\xi}$
M
$\vec{\xi}_1$

Fig. 1b


y
n_1
$n_2 - iK_2$
n_1
x
0
s

$$\frac{H_{2y}}{H_{2x}} = \frac{\cos \theta_2}{\sin \theta_2}$$

Puisque $\cos \theta_2$ est imaginaire pur et $\sin \theta_2$ réel, H_{2y} / H_{2x} est imaginaire pur, donc H_{2y} et H_{2x} sont déphasés de $\pi/2$ l'un par rapport à l'autre.

$$\frac{H_{2y}}{H_{2x}} = \sqrt{1 - \frac{1}{\sin^2 \theta_2}} = \sqrt{1 - \frac{n_2^2}{\sin^2 \theta}}$$

Posons : $$\gamma = \sqrt{1 - \frac{n_2^2}{\sin^2 \theta}}$$

L'extrémité de $\vec{H}_2$ décrit une ellipse d'axes 0 x et 0 y et d'excentricité γ . Les longueurs des axes sont :

$$n_2 \frac{\sin \theta_2}{\sqrt{\mu_o}} \mathcal{E}_z \quad \text{sur} \quad 0\ x$$

et $$\gamma\, n_2 \frac{\sin \theta_2}{\sqrt{\mu_o}} \mathcal{E}_z \quad \text{sur} \quad 0\ y$$

Comme $\gamma < 1$ le grand axe est 0 x et le petit 0 y .
L'onde réfractée dans le milieu 2 est évanescente.

Champ électrique parallèle au plan d'incidence (onde TM)

Le champ magnétique $\vec{H}_2$ est alors perpendiculaire au plan d'incidence et garde toujours la même direction.

Il est alors commode d'exprimer le champ électrique $\vec{E}_2$ en fonction de la composante $\mathcal{H}_z$ de $\vec{H}_2$.

$$\vec{E}_2 \left| \begin{array}{l} -\frac{\sqrt{\mu_o}}{n_2 - i\nu_2} \mathcal{H}_z \sin \theta_2 \\ \frac{\sqrt{\mu_o}}{n_2 - i\nu_2} \mathcal{H}_z \cos \theta_2 \\ 0 \end{array} \right. \qquad \vec{H}_2 \left| \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ \mathcal{H}_z \end{array} \right. \qquad (16)$$

Nous calculons $\dfrac{\sin\theta_2}{n_2 - i\varkappa_2}$ et $\dfrac{\cos\theta_2}{n_2 - i\varkappa_2}$

Posons $\operatorname{tg}\Psi = \dfrac{2n_2\varkappa_2}{n_2^2 - \varkappa_2^2}$ et $\operatorname{tg}\Psi' = \dfrac{\varkappa_2 U - n_2 V}{\varkappa_2 V + n_2 U}$

Nous avons :

$$\frac{\sin\theta_2}{n_2 - i\varkappa_2} = \frac{\sin\theta}{n_2^2 + \varkappa_2^2} \exp i\Psi$$

$$\frac{\cos\theta_2}{n_2 - i\varkappa_2} = \sqrt{\frac{U^2 + V^2}{n_2^2 + \varkappa_2^2}} \exp i\Psi'$$

avec $\mathcal{E}_z = \mathcal{E}_z^0 \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda}(\varkappa_2 U + n_2 V)x\right] \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda}(y\sin\theta + x(n_2 U - \varkappa_2 V))\right]$

Nous vérifions que $\dfrac{H_2^2}{E_2^2} = \dfrac{n_2^2 + \varkappa_2^2}{\mu_o}$ ainsi, nous faisons la même remarque lorsque le champ est perpendiculaire au plan d'incidence.

Nous retrouvons d'autre part les résultats semblables à ceux du cas précédent (champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence) en inversant les rôles de $\vec{E}_2$ et $\vec{H}_2$. Il est facile de montrer que $\Psi' - \Psi = \varphi$ en calculant $\operatorname{tg}(\Psi' - \Psi)$.

C'est pourquoi nous n'étudierons pas les cas particuliers.

<u>En résumé</u> : Lorsque le champ électrique est parallèle au plan d'incidence, le champ magnétique conserve toujours la même direction et l'extrémité du champ électrique décrit une ellipse située dans le plan d'incidence.

I.3 - <u>Transmission et réflexion</u>. <u>Coefficients de transmission et de réflexion</u>.

Ces coefficients s'obtiennent en écrivant les équations de continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à la surface de séparation entre les 2 milieux.

L'onde dans le milieu 1 est constituée par les vecteurs

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{11} + \vec{E}_{12}$$

$$\vec{H}_1 = \vec{H}_{11} + \vec{H}_{12}$$

où $\vec{E}_{11}$, $\vec{E}_{12}$, $\vec{H}_{11}$ et $\vec{H}_{12}$ sont donnés par les équations 9 et 10.
L'onde dans le milieu 2 est constituée par les vecteurs $\vec{E}_2$ et $\vec{H}_2$

Pour écrire les équations de continuité, nous devons, comme au chapitre précédent, distinguer le cas où le champ électrique est normal au plan d'incidence et celui où il est parallèle à ce plan. En effet, dans le premier cas, nous avons vu que le champ électrique conservait toujours la même direction, tandis que l'extrémité du champ magnétique décrivait une ellipse dans le milieu absorbant. On ne peut donc alors définir les coefficients de transmission et de réflexion $t_\perp$ et $r_\perp$ que par rapport au champ électrique.

De façon analogue lorsque le champ électrique est parallèle au plan d'incidence, nous écrirons les équations de continuité et les expressions des coefficients de réflexion et de transmission en fonction des vecteurs champs magnétiques qui conservent toujours la même direction.

I.3.a - Champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence.

Nous noterons E^o_{11} , E^o_{12} ,et E^o_2 les composantes tangentielles des champs électriques.

Les équations de continuité des champs électriques et magnétiques pour $x = 0$ sont les suivantes :

$$\begin{cases} E^o_{11} + E^o_{12} = E^o_2 \\ \vec{\xi}.\ (\vec{\xi}_2 \wedge \vec{E}_{11} + \vec{\eta}_1 \wedge \vec{E}_{12})\ k_1 = \vec{\xi}.\ \vec{\xi}_2 \wedge \vec{E}_2\ k_2 \end{cases} \qquad (17)$$

soit

$$\begin{cases} E^o_{11} + E^o_{12} = E^o_2 \\ (E^o_{11} - E^o_{12})\ k_1 \cos\theta_1 = E^o_2\ k_2 \cos\theta_2 \end{cases}$$

Par définition $t_\perp = \dfrac{E^o_2}{E^o_{11}}$ et $r_\perp = \dfrac{E^o_{12}}{E^o_{11}}$

Nous calculons $r_\perp$ et $t_\perp$

$$\begin{cases} r_\perp = \dfrac{k_1 \cos\theta_1 - k_2 \cos\theta_2}{k_1 \cos\theta_1 + k_2 \cos\theta_2} \\ t_\perp = \dfrac{2\, k_1 \cos\theta_1}{k_1 \cos\theta_1 + k_2 \cos\theta_2} \end{cases} \qquad (18)$$

Ces formules sont bien connues (3). Elles se présentent sous une forme très simple, mais peu commode si l'on veut expliciter les calculs. Nous allons les transformer pour en donner des expressions facilement calculables sur ordinateur.

Posons :

$$\begin{cases} p = (1-\sin^2\theta_1)^{1/2} = \cos\theta_1 \\ \alpha = [(n^2 - \varkappa^2 - \sin^2\theta_1)^2 + 4\, n^2\, \varkappa^2]^{1/2} \\ \beta = n^2 - \varkappa^2 - \sin^2\theta_1 \\ a = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\alpha + \beta} \\ b = -\dfrac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\alpha - \beta} \end{cases} \qquad (19)$$

(Il est facile de montrer que a et b sont les mêmes variables que celles qui ont été introduites au chapitre précédent).

Avec ces nouvelles notations, nous avons :

$$\begin{cases} r_\perp = (p - a + ib) \,/\, (p + a - ib) \\ t_\perp = 2p \,/\, (p + a - ib) \end{cases} \qquad (20)$$

Remarque

Nous supposons p réel c'est-à-dire $\sin^2\theta_1 \leqslant n_1^2$

L'onde plane incidente n'est pas évanescente. Mais comme nous l'avons dit, les calculs formels pour une onde plane incidente évanescente seraient les mêmes.

I.3.b - Champ électrique parallèle au plan d'incidence.

Nous exprimons les équations de continuité en fonction des composantes tangentielles H^o_{11} , H^o_{12} et H^o_2 du champ magnétique et par définition.

$$t_{//} = \frac{H^o_2}{H^o_{11}} \qquad \text{et} \qquad r_{//} = \frac{H^o_{12}}{H^o_{11}}$$

Les calculs sont analogues à ceux du paragraphe précédent.

Nous obtenons :

$$\begin{cases} t_{//} = \dfrac{2k_2 \cos\theta_2}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \\ r_{//} = \dfrac{k_2 \cos\theta_1 - k_1 \cos\theta_2}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \end{cases} \qquad (21)$$

Nous sommes amené à considérer les variables c et d fonctions de a et b

$$\begin{cases} c = \dfrac{a\,(n^2 - \varkappa^2) + 2\,b\,n\,\varkappa}{(n^2 + \varkappa^2)^2} \\ d = \dfrac{b\,(n^2 - \varkappa^2) - 2\,a\,n\,\varkappa}{(n^2 + \varkappa^2)^2} \end{cases} \qquad (22)$$

$r_{//}$ et $t_{//}$ s'expriment en fonction de c et d de la même façon que $r_\perp$ et $t_\perp$ s'expriment en fonction de a et b .

$$\begin{cases} r_{//} = \dfrac{p - c + i\,d}{p + c - i\,d} \\ t_{//} = \dfrac{2\,p}{p + c - i\,d} \end{cases} \qquad (23)$$

I.4 - Facteurs de transmission et de réflexion.

Pour déterminer les facteurs de réflexion et de transmission, il est nécessaire de déterminer la valeur moyenne de la composante normale du vecteur de Poynting.

Les facteurs de réflexion R_1 sont simplement égaux à $r\,r^*$ puisque le faisceau incident et le faisceau réfléchi se propagent dans le même milieu. Il nous faut évidemment distinguer le facteur de réflexion $R_{1\perp}$ correspondant au champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence et le facteur $R_{1//}$ correspondant au champ électrique parallèle.

Avec les définitions que nous avons données au chapitre précédent pour les variables intermédiaires p, a, b, c, d, nous obtenons :

$$R_{1\perp} = \frac{(p-a)^2 + b^2}{(p+a)^2 + b^2} = 1 - \frac{4\,a\,p}{(p+a)^2 + b^2} \qquad (24)$$

$$R_{1//} = \frac{(p-c)^2 + d^2}{(p+c)^2 + d^2} = 1 - \frac{4\,c\,p}{(p+c)^2 + d^2} \qquad (25)$$

Le calcul des facteurs de transmission T_1 n'est pas aussi simple. Pour en faire le calcul direct, il est nécessaire de partir de la définition de T en fonction des flux du vecteur radiant à travers une même surface de séparation.

$$T_1 = \vec{\xi} \cdot \vec{E}_2 \wedge \vec{H}_2 \,/\, \vec{\xi} \cdot \vec{E}_{11} \wedge \vec{H}_{11} \qquad (26)$$

Le vecteur radiant changeant de direction en chaque point, il faut calculer sa valeur moyenne en fonction de y .

Ce calcul direct fait sur les quantités réelles présente un grand intérêt physique car il fournit l'expression du flux du vecteur radiant en chaque point de la surface. Nous en avons fait l'exposé détaillé dans un article précédent (4) et nous n'en reprendrons ici que les conclusions.

Prenons par exemple le cas où le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence.

Le calcul donne les expressions suivantes des flux du vecteur radiant (en prenant comme unité de surface suivant O y un multiple de l'élément périodique de O y) :

$$\overline{P_{11}}_x = -\frac{1}{2}\,\frac{p\,k_1}{\omega\,\mu_o}\,E_{11}^{o\,2}$$

$$\overline{P_{21}}_x = -\frac{1}{2}\,\frac{a\,k_1}{\omega\,\mu_o}\,E_{2}^{o\,2}$$

d'où la transmission :

$$T_{1\perp} = \frac{a}{p}\,t\,t^* = \frac{4\,a\,p}{(p+a)^2 + b^2} \qquad (27)$$

Il serait équivalent de prendre la moyenne des flux dans le temps puisque les champs électriques et magnétiques sont des fonctions doublement périodiques du temps et de y .

Il est aussi facile de montrer que l'on obtiendrait le même résultat en prenant simplement la partie réelle de $\frac{P_{21}}{P_{11}}$ ce qui n'était pas évident a priori.

Le résultat que nous obtenons pour T_1 permet de généraliser la formule de transmission entre deux milieux transparents au cas où l'un des milieux (milieu 2) est absorbant. En effet, en tenant compte des expressions de a et p , nous obtenons :

$$T_{1\perp} = t_\perp\,t^*_\perp\,\frac{\Re_e(k_2\cos\theta_2)}{k_1\cos\theta_1}$$

Le calcul dans le cas du champ électrique parallèle conduit à un résultat analogue en remplaçant a par c et b par d :

$$T_{1//} = \frac{4\,c\,p}{(p+c)^2 + d^2} \cdot \qquad (28)$$

Soit, en tenant compte des expressions de p , c et d :

$$T_{1//} = t_{//}\,t^*_{//}\,(k_1 / \cos\theta_1)\,\Re_e(\cos\theta_2 / k_2)$$

Dans tous les cas, nous vérifions que nous avons bien :

$$R_1 + T_1 = 1$$

Cas particulier - Incidence normale.

$$\theta_1 = 0$$

Les variables p , α , β , a , b , c , d prennent les valeurs suivantes :

$$p = 1 \quad ; \quad \alpha = n^2 + \varkappa^2 \quad ; \quad \beta = n^2 - \varkappa^2 \quad ; \quad a = n \quad ; \quad b = -\varkappa \quad ;$$

$$c = \frac{n}{n^2 + \varkappa^2} \quad ; \quad d = \frac{\varkappa}{n^2 + \varkappa^2} \quad .$$

Ceci conduit aux valeurs suivantes des facteurs de transmission et de réflexion :

$$R_{1\perp} = R_{1//} = 1 - \frac{4\,n}{(1+n)^2 + \varkappa^2}$$

$$T_{1\perp} = T_{1//} = \frac{4\,n}{(1+n)^2 + \varkappa^2}$$

On constate que $R_{1\perp} = R_{1//}$ et $T_{1\perp} = T_{1//}$. Ce résultat est nécessaire, puisque le plan d'incidence est indéterminé.

I.5 - Transmission et réflexion dans le passage d'un milieu absorbant à un milieu non absorbant.

Cette étude nous est nécessaire avant d'aborder la transmission par une lame à faces parallèles. Nous noterons toujours 2 le milieu absorbant et 1 le milieu transparent. Nous étudions maintenant le passage de la lumière du milieu 2 vers un autre milieu d'indice n_1.

L'onde électromagnétique se propageant dans le milieu 2 a la structure que nous avons décrite au paragraphe I.2.

Les ondes incidentes et réfléchies appartiennent au milieu 2 , l'onde transmise se propage dans le milieu 1 . Les égalités des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques à la surface de séparation entre les milieux 2 et 1 ont la même forme que dans le cas du passage inverse (milieu 1 vers 2) à condition d'échanger

les indices 1 et 2 . Il s'ensuit que les coefficients de réflexion du milieu 2 vers le milieu 1 sont égaux et de signe opposé aux coefficients $r_{1 \to 2}$ du milieu 1 vers le milieu 2 pour chaque polarisation du champ.

Les facteurs de réflexion $R_{2 \to 1}$ sont donc tels que

$$R_{2 \to 1} = R_{1 \to 2}$$

et puisqu'à chaque surface de séparation existe l'égalité $T = 1 - R$, les facteurs de transmission $T_{2 \to 1}$ sont égaux aux facteurs $T_{1 \to 2}$ et dorénavant nous noterons R_1 et T_1 ces facteurs quelque soit le sens de propagation de l'onde.

- II - Transmission d'une lame à faces parallèles absorbante épaisse baignant dans un milieu transparent.

Ce calcul a déjà été fait (2) dans le cas d'une lame mince, c'est-à-dire pour des vibrations cohérentes. Mais ceci ne correspond pas aux conditions expérimentales que nous avons rencontrées. Nous utilisons des lames dont l'épaisseur peut être considérée comme grande dans la région de 3 μ , il nous est donc nécessaire d'étudier la propagation de l' énergie transmise dans la lame.

Nous considérons une lame absorbante d'indice complexe $n_2 - i\,\varkappa_2$ baignant dans un milieu transparent indéfini d'indice n_1 (fig. 1b). La lame a une épaisseur s . Nous nous proposons de calculer le rayonnement transmis à la deuxième surface de séparation des milieux 2 et 1 .

Nous faisons les deux hypothèses suivantes :

- il n'y a pas de cohérence de phase entre les ondes successivement réfléchies à l'intérieur de la lame, car les surfaces de la lame ne sont pas définies avec assez de précision.
- la lame est assez épaisse pour qu'il n'y ait pas lieu de tenir compte de l'onde évanescente, ce qui correspond à notre cas expérimental.

Nous avons déjà vu, en étudiant l'onde électromagnétique se propageant dans le milieu absorbant, que le coefficient d'extinction de l'onde dans le milieu 2 est $n_2V + \varkappa_2U$

Posons : $\frac{2\pi}{\lambda}(n_2V + \varkappa_2U) = k_1 b$

L'amortissement des amplitudes des vecteurs champ électrique et champ magnétique à la traversée d'une couche d'épaisseur s est donc $\exp(-k_1 b s)$; l'intensité varie donc comme $\exp(-2k_1 b s)$.

La lame à faces parallèles transmet une série d'ondes parallèles réfléchies ou non à l'intérieur de la lame.

Ces ondes ont les intensités suivantes :

$T_1^2 \exp(-2k_1 b s)$; $R_1^2 T_1^2 \exp(-6k_1 b s)$; $R_1^4 T_1^2 \exp(-10k_1 b s)$ etc...

Par suite, la somme de ces intensités est :

$$T = \frac{T_1^2 \exp(-2k_1 b s)}{1 - R_1^2 \exp(-4k_1 b s)} = \frac{T_1^2 \exp\left[-\frac{4\pi s}{\lambda}(n_2V + \varkappa_2U)\right]}{1 - R_1^2 \exp\left[-\frac{8\pi s}{\lambda}(n_2V + \varkappa_2U)\right]} \qquad (29)$$

Nous devons évidemment distinguer le cas où le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence ($T_\perp$ s'exprime alors en fonction de $T_{1\perp}$ et $R_{1\perp}$) et celui où il est parallèle au plan d'incidence ($T_{//}$ s'exprime en fonction de $T_{1//}$ et $R_{1//}$).

De la même manière et sans aucune difficulté nous obtenons des formules analogues pour les facteurs de réflexion et d'absorption.

$$R = R_1 + \frac{T_1^2 R_1 e^{-4k_1 b s}}{1 - R_1^2 e^{-4k_1 b s}} \qquad (30)$$

$$A = \frac{T_1 (1 - e^{-2k_1 b s})}{1 - R_1 e^{-2k_1 b s}} \qquad (31)$$

On vérifie aisément que l'on a bien $R + T + A = 1$.

Ces résultats sont obtenus ici très facilement grâce à tous les intermédiaires de calcul donnés précédemment et qu'il n'était donc pas inutile de détailler. Le calcul direct présente au contraire de nombreuses difficultés, comme l'a souligné Vasicek (5).

Nous avons ainsi obtenu des formules générales permettant de calculer les facteurs de transmission et de réflexion pour les passages d'intersurfaces et pour les lames. Les expressions que nous avons données sont prêtes pour l'exploitation par calcul numérique.

Remarque : Le problème a été repris dans des travaux plus récents que le nôtre, soit pour mettre sous une forme aisément calculable l'expression du facteur de réflexion (6), soit pour calculer directement l'énergie dissipée dans une lame absorbante (7). Par ailleurs le résultat du calcul numérique du facteur de réflexion a été donné (8) sous forme de tableau et de graphiques. Enfin une extension du problème précédent a été faite au cas de cristaux uniaxes (9). L'ensemble de ces travaux donne des résultats en accord avec les nôtres.

- III - Courbes de réflexion et de transmission.

Nous présentons ici nos résultats de calculs des facteurs de réflexion et de transmission en fonction des différents paramètres dont ils dépendent (angle d'incidence θ_1 , indice n , coefficient d'absorption $\varkappa$ et épaisseur s de la lame pour la transmission) et nous en faisons une étude systématique. Dans le cas d'une seule surface de séparation nous donnons le facteur R_1 , (T_1 s'en déduirait par la relation $T_1 = 1 - R_1$). En ce qui concerne la lame absorbante, nous donnons le facteur de transmission T .

III.1 - Etude de $R_{1\perp}$ et de $R_{1//}$

La figure 2a montre l'exemple d'un réseau de courbes $R_{1\perp}$ en fonction de l'angle d'incidence θ_1 pour l'indice $n = 0,6$ et plusieurs valeurs du coefficient d'absorption. Les courbes sont des fonctions croissantes de θ_1 elles augmentent continuement depuis la valeur $\left|\frac{1 - n + i\,\varkappa}{1 + n - i\,\varkappa}\right|^2$ pour $\theta_1 = 0$ jusqu'à la valeur 1 pour $\theta_1 = \pi/2$.

Lorsqu'il n'y a pas absorption, il existe un angle limite θ_l tel que $\sin \theta_l = n$ et à partir duquel il y a réflexion totale $R_{1\perp} = 1$. Au point θ_l la courbe présente un point anguleux. C'est cet angle qu'on mesure dans la méthode du réfractomètre d'Abbe.

Lorsque l'absorption n'est pas nulle, il n'y a plus théoriquement réflexion totale et si nous considérons toujours les courbes de la figure 2a, nous voyons qu'elles ne présentent plus d'angle limite. Mais si $\varkappa$ est faible, chaque courbe présente une variation brutale autour de l'angle $\theta = \theta_l$. Pratiquement confondues pour $\theta < \theta_l$, les courbes se différencient pour $\theta > \theta_l$. Un point qui nous paraît très important est le croisement des courbes correspondant à différentes valeurs de $\varkappa$. Dans le cas de la figure 2a, pour $n = 0,6$ la zone de croisement est très peu étendue et correspond à des valeurs de θ_1 nettement inférieure à θ_l . Donc dans ce cas particulier ($n = 0,6$), au voisinage de θ_l et pour des angles plus grands que θ_l, R diminue continuement lorsque l'absorption augmente.

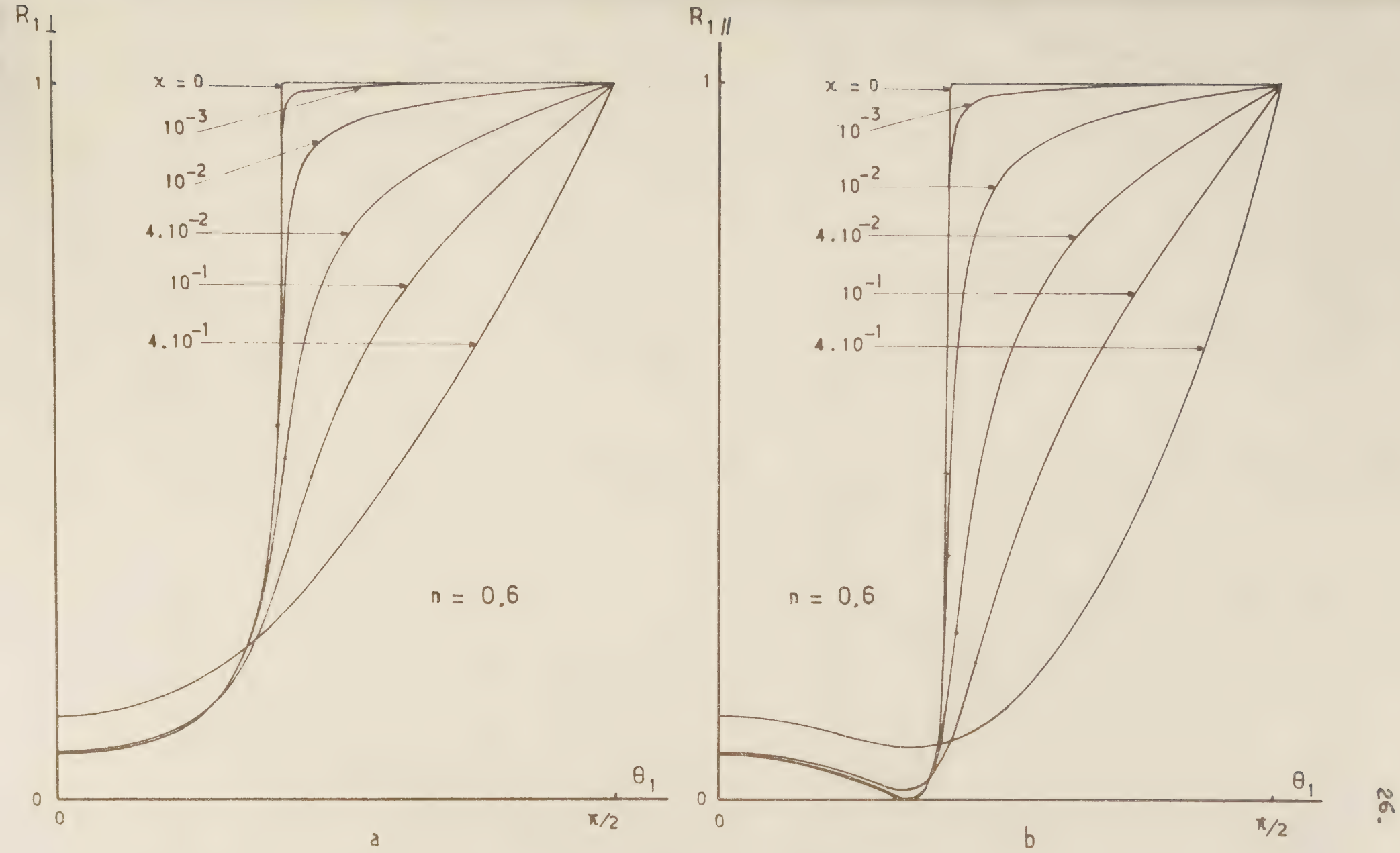


Fig. 2

- Variations du facteur de réflexion R_1 en fonction de l'angle d'incidence θ_1 pour différentes valeurs de x

a : lumière polarisée ⊥ b : lumière polarisée //

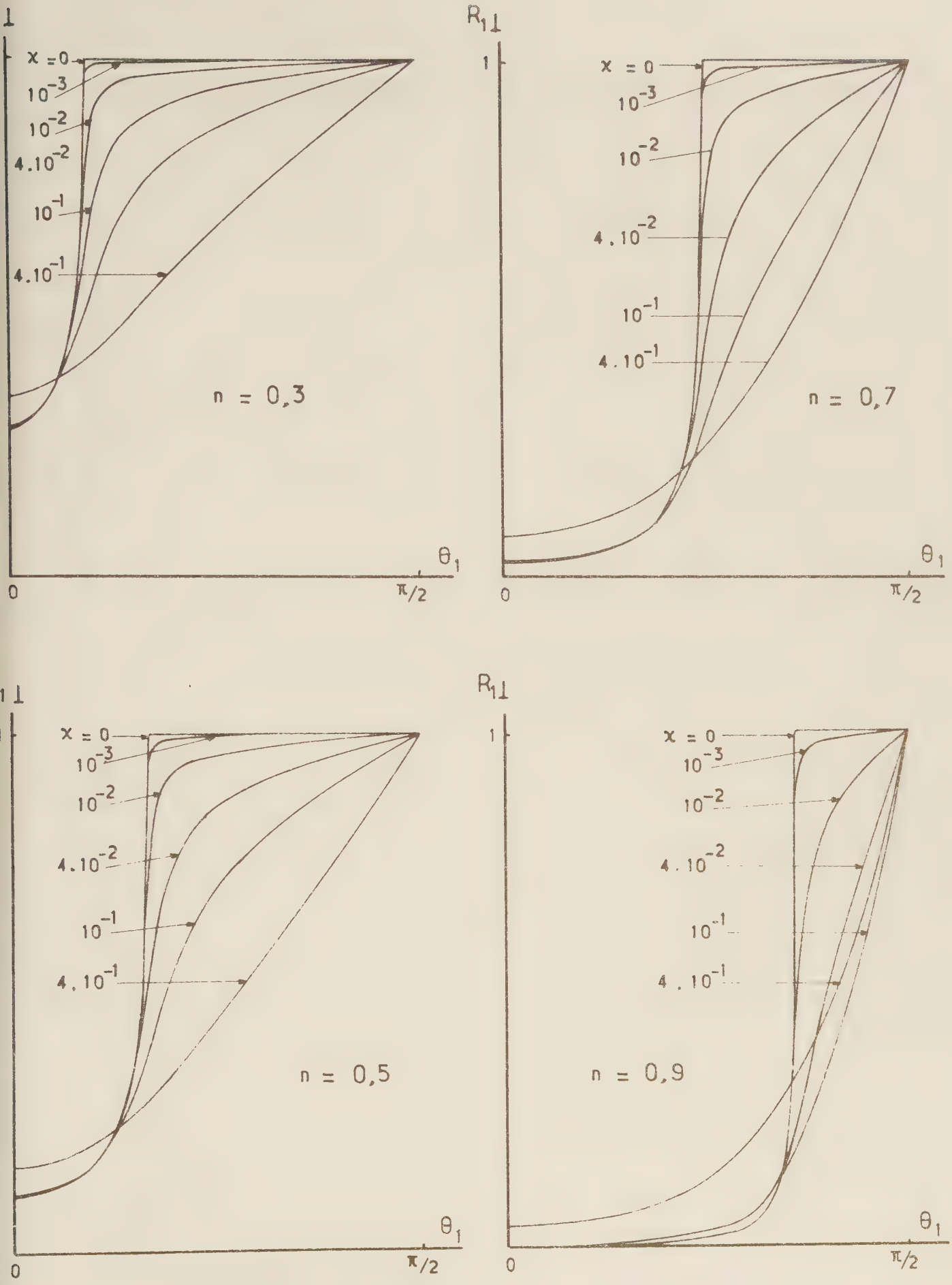


Fig. 3

- Variations de R_1 en fonction de θ_1 pour différentes valeurs de x et de n (lumière polarisée ⊥)

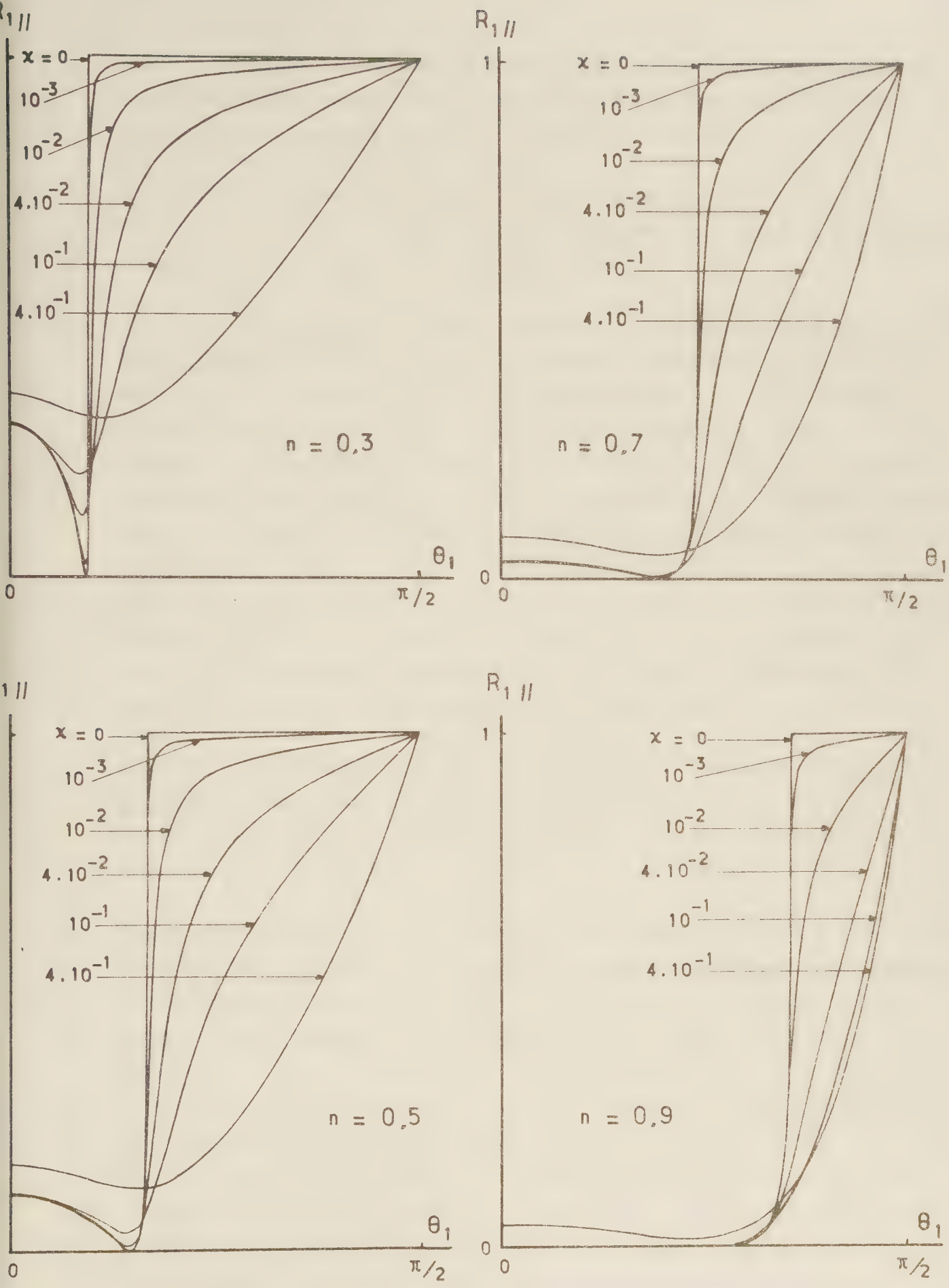


Fig. 4

Variation de $R_{1//}$ en fonction de θ_1 pour différentes valeurs de x et n (lumière polarisée

Enfin, lorsque l'absorption n'est pas trop grande, l'examen des courbes montre qu'on observe un point d'inflexion au voisinage de θ_1 (marqué par un point sur les courbes de la figure 2a).

Ce point d'inflexion disparait pour les grandes valeurs de $\varkappa$. (Ici pour $10^{-1} < \varkappa < 4.10^{-1}$). Nous reviendrons un peu plus loin sur l'étude précise des points d'inflexion.

La figure 3 montre les mêmes réseaux de courbes pour d'autres valeurs de l'indice. On observe dans l'ensemble les mêmes caractéristiques que sur la figure 2a. Il faut cependant noter le déplacement de l'angle limite θ_1 vers des valeurs croissantes lorsque l'indice augmente, ce qui est évident a priori. En même temps, on observe un étalement plus grand de la zone de croisement des courbes correspondant à diverses valeurs de $\varkappa$. Cette zone peut même s'étendre au delà de θ_1 pour $n = 0,9$. Dans ces conditions, des valeurs croissantes de $R_{1\perp}$ pour $n = 0,9$ à angle d'incidence fixe ne correspondent plus à des valeurs croissantes de $\varkappa$. Il s'ensuit qu'il faut être extrêmement prudent dans les études qualitatives des bandes d'absorption lorsque l'indice est grand.

Lorsque l'absorption est faible, on observe toujours un point d'inflexion au voisinage de l'angle limite, mais la valeur du coefficient d'absorption à partir de laquelle ce point disparaît diminue lorsque n croit.

Les figures 2b et 4 sont l'analogue des figures 2a et 3 pour le cas où le champ électrique est polarisé parallèlement au plan d'incidence. Un phénomène nouveau apparaît : les courbes présentent toutes un minimum au voisinage de l'incidence brewstérienne θ_b telle que $\operatorname{tg} \theta_b = n$. La valeur minimale est nulle pour $\varkappa = 0$, et augmente avec $\varkappa$. Toutes les courbes présentent un point d'inflexion avant le minimum. Une étude précise de la position du minimum en fonction de l'indice et du coefficient d'absorption a été faite par Holl (6). Il appelle ce point premier point de Bewster et il présente un diagramme donnant les courbes à angle de Bewster constant en fonction de n et $\varkappa$. Les résultats sont identiques à ceux que l'on peut observer sur la figure 4 : à n constant, le premier angle de

Brewster diminue lorsque $\varkappa$ augmente, pour les faibles valeurs de $\varkappa$, puis augmente ensuite avec $\varkappa$ pour de plus grandes valeurs de $\varkappa$.

L'existence de ce minimum entraîne un étalement beaucoup plus grand de la zone de croisement des courbes correspondant aux différentes valeurs de $\varkappa$ que dans le cas de la polarisation perpendiculaire. La figure 2b montre que déjà pour $n = 0,6$, les courbes correspondant à $\varkappa = 0,1$ et $\varkappa = 0,4$ se croisent pour une valeur de θ_1 supérieure à l'angle limite.

De même que dans le cas de la polarisation perpendiculaire, lorsque l'absorption est nulle, il y a réflexion totale pour $R_{1//}$ au point θ_1 . Si l'absorption est faible, il n'y a plus réflexion totale, mais il existe un point d'inflexion θ_i très voisin de θ_1 et pour lequel $R_{1//}$ varie très rapidement (les points d'inflexion sont notés sur la courbe 2b).

Etudions plus précisément la position des points d'inflexion θ_i des courbes $R_{1\perp}$ et $R_{1//}$ en fonction de θ_1 . Nous avons déjà dit que si l'absorption n'est pas trop grande, on observe un point d'inflexion voisin de θ_1 , la position du point d'inflexion peut donc nous fournir une valeur approchée de θ_1 . Le calcul de la position de θ_i a été faite sur ordinateur.

Dans le cas de $R_{1\perp}$, nous constatons qu'il existe deux points d'inflexion sur chaque courbe, l'un est très voisin de θ_1 et correspond à une variation très rapide de $R_{1\perp}$ (maximum de la dérivée), le deuxième invisible à l'échelle choisie est très près de l'angle 90° et correspond à une variation très lente de $R_{1\perp}$ (minimum de la dérivée). Ce dernier ne présente aucun intérêt expérimental.

Lorsque l'absorption augmente, ces deux points se rapprochent l'un de l'autre jusqu'à se confondre et n'existent plus pour les fortes absorptions ($\varkappa > 0,204$ pour $n = 0,5$).

Ce phénomène est étudié sur la figure 5a correspondant à $n = 0,7$ et représentant la différence $\sin\theta_i - \sin\theta_1$ en fonction de $\varkappa$. La courbe présente deux branches correspondant aux deux points d'inflexion observés. La branche I correspond au point voisin de θ_1 ,

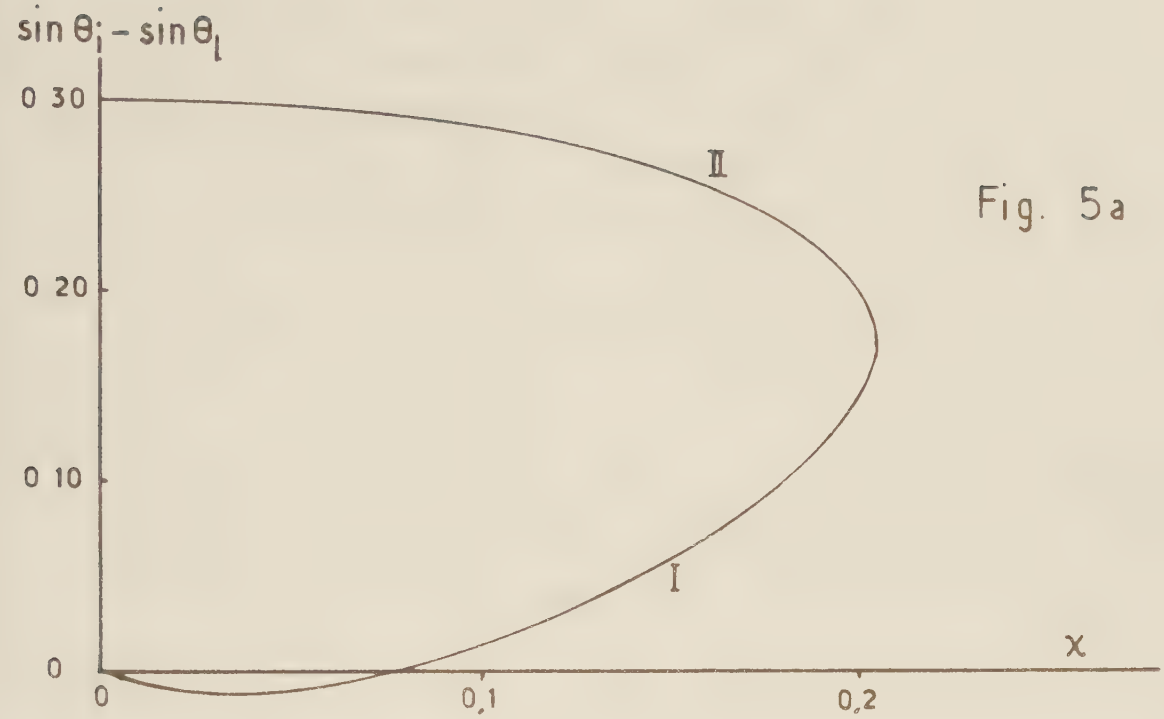


Fig. 5a

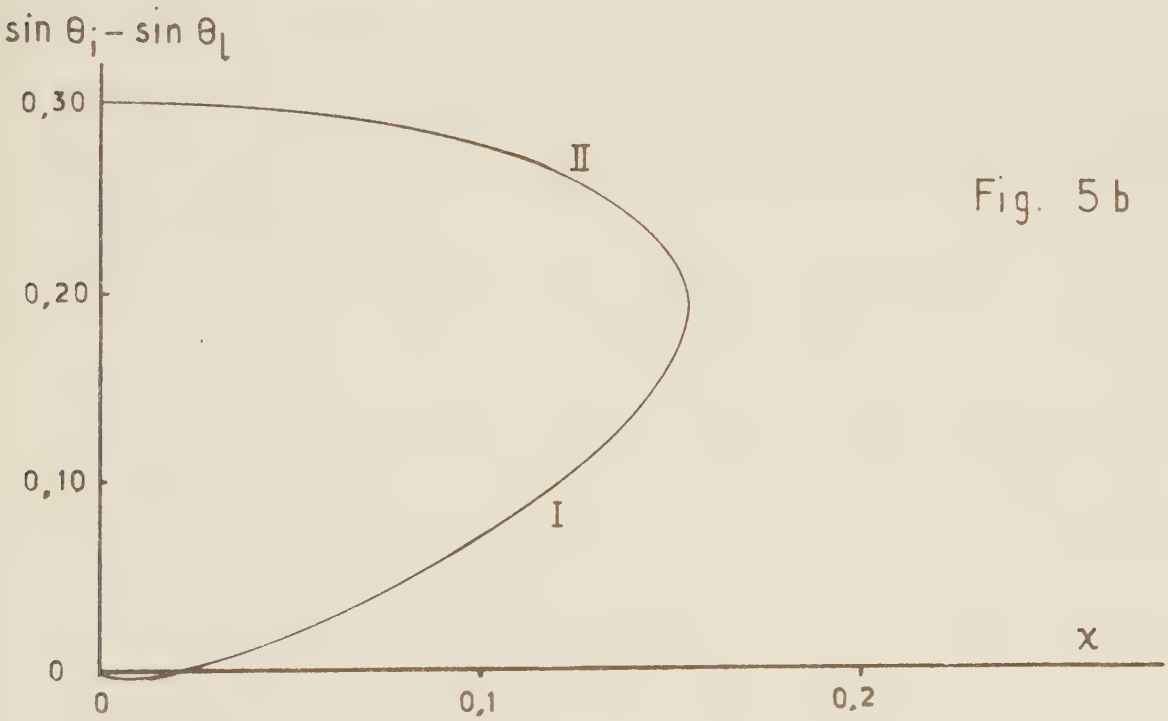


Fig. 5b

Variation de position des points d'inflexion de R_1 en fonction de X. n = 0,7

a: lumière polarisée ⊥ b: lumière polarisée //

c'est-à-dire au point réellement utilisé dans les mesures d'indices par méthode du réfractomètre d'Abbe.

La même étude faite pour $R_{1//}$ montre que chaque courbe présente trois points d'inflexion : le premier se situe avant le premier point de Brewster, le deuxième est au voisinage de θ_1 et correspond à une valeur maximum de $R_{1//}$ le troisième est très près de $\theta_1 = \pi/2$ et correspond à une variation minimum de $R_{1//}$.

La figure 5b est l'analogue de la figure 5a et représente la variation de $\sin \theta_i - \sin \theta_1$ en fonction de $\varkappa$ pour $n = 0,7$.

(Seuls sont représentés le 2è et le 3è point d'inflexion). Seule la branche I de la courbe présente un intérêt du point de vue expérimental. Les deux points d'inflexion disparaissent à partir d'une valeur assez grande du coefficient d'absorption ($\varkappa = 0,158$).

III.2 - Etude de $T_\perp$ et $T_{//}$

Nous avons calculé le coefficient de transmission à partir de la formule 29. Une variable supplémentaire intervient : l'épaisseur s de la lame.
Nous avons choisi les trois valeurs suivantes :

$$\frac{4\pi s}{\lambda} n_1 = 1500, 750, 7500$$

Un fait important apparaît par rapport aux courbes de réflexion : à épaisseur s , à indice n et à angle d'incidence θ_1 constants, la variation avec le coefficient d'absorption est beaucoup plus grande que les variations correspondantes de R_1 (fig. 6 à 9). Pratiquement, il n'y a aucune lumière transmise dans les exemples que nous avons choisis pour les coefficients d'absorption supérieurs à 4.10^{-3} (les courbes $\varkappa = 4.10^{-3}$ sont toujours confondues avec l'axe θ_1).

On observe évidemment une diminution de la transmission (parallèle ou perpendiculaire) lorsque l'épaisseur augmente.

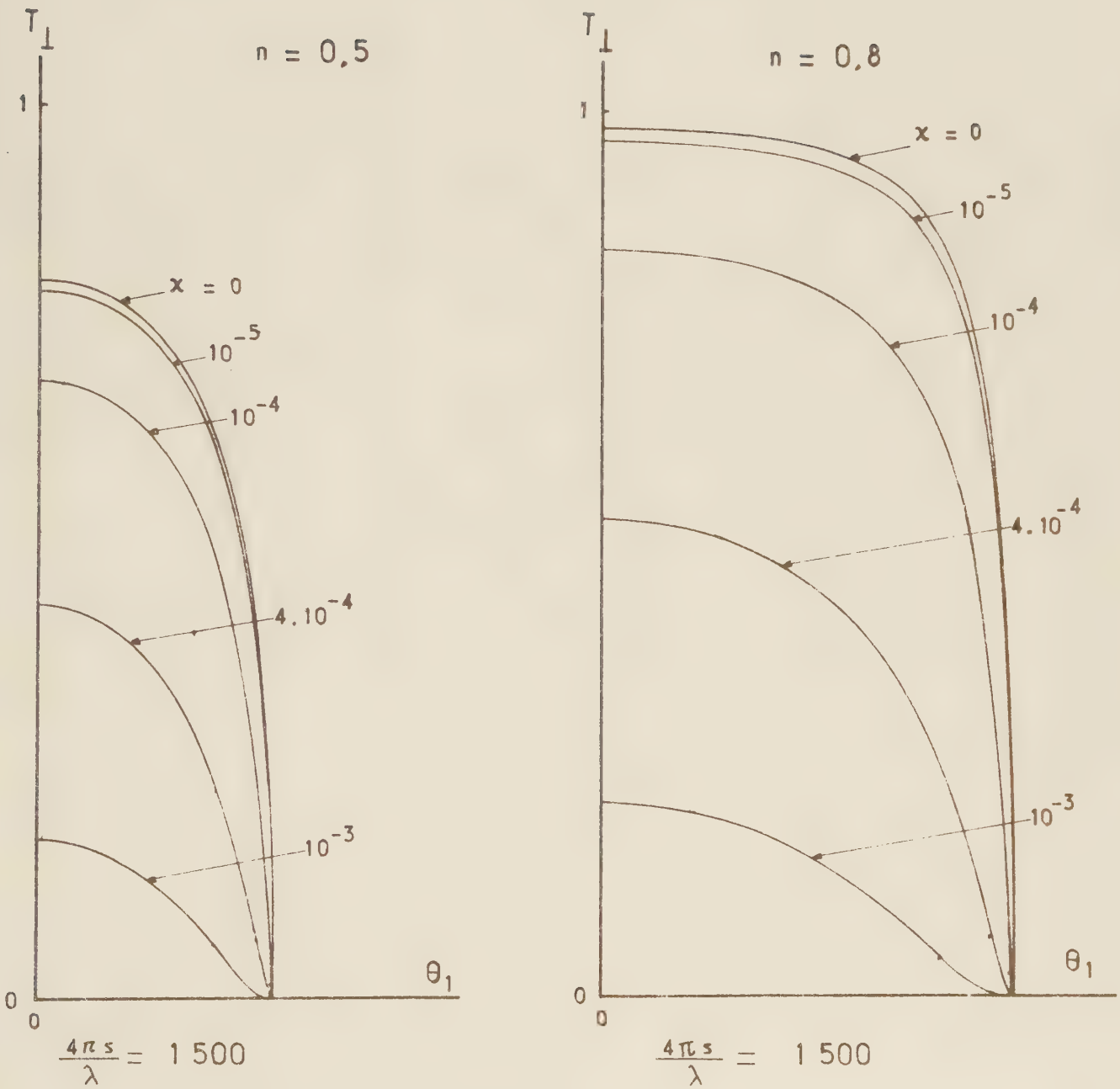


Fig. 6

- Variations du facteur de transmission T en fonction de θ_1 pour différentes valeurs de n et de k (lumière polarisée ⊥)

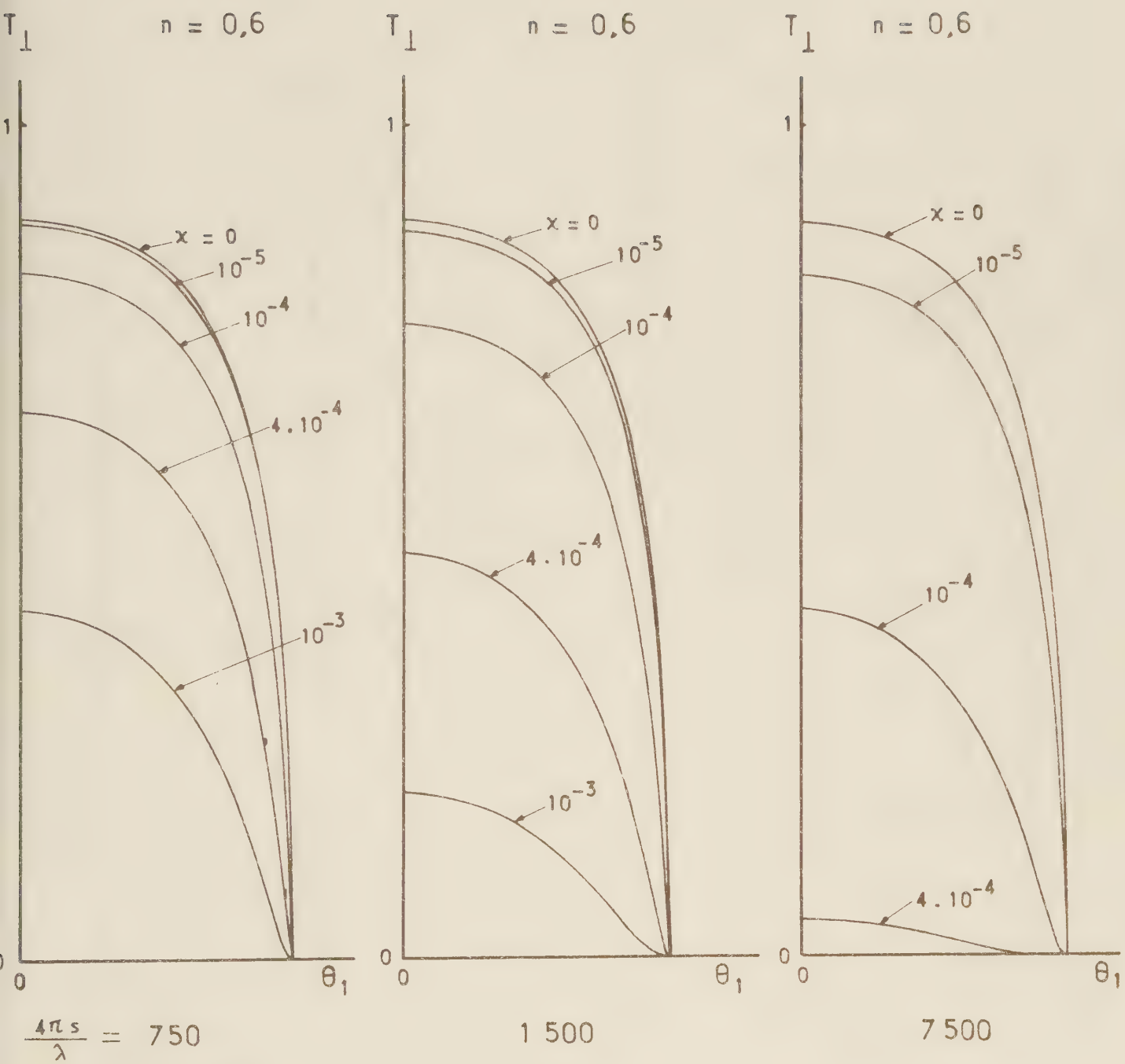


Fig. 7

- Variations de T en fonction de θ_1 pour différentes valeurs de x et de $4\pi s/\lambda$ (lumière polarisée ⊥)

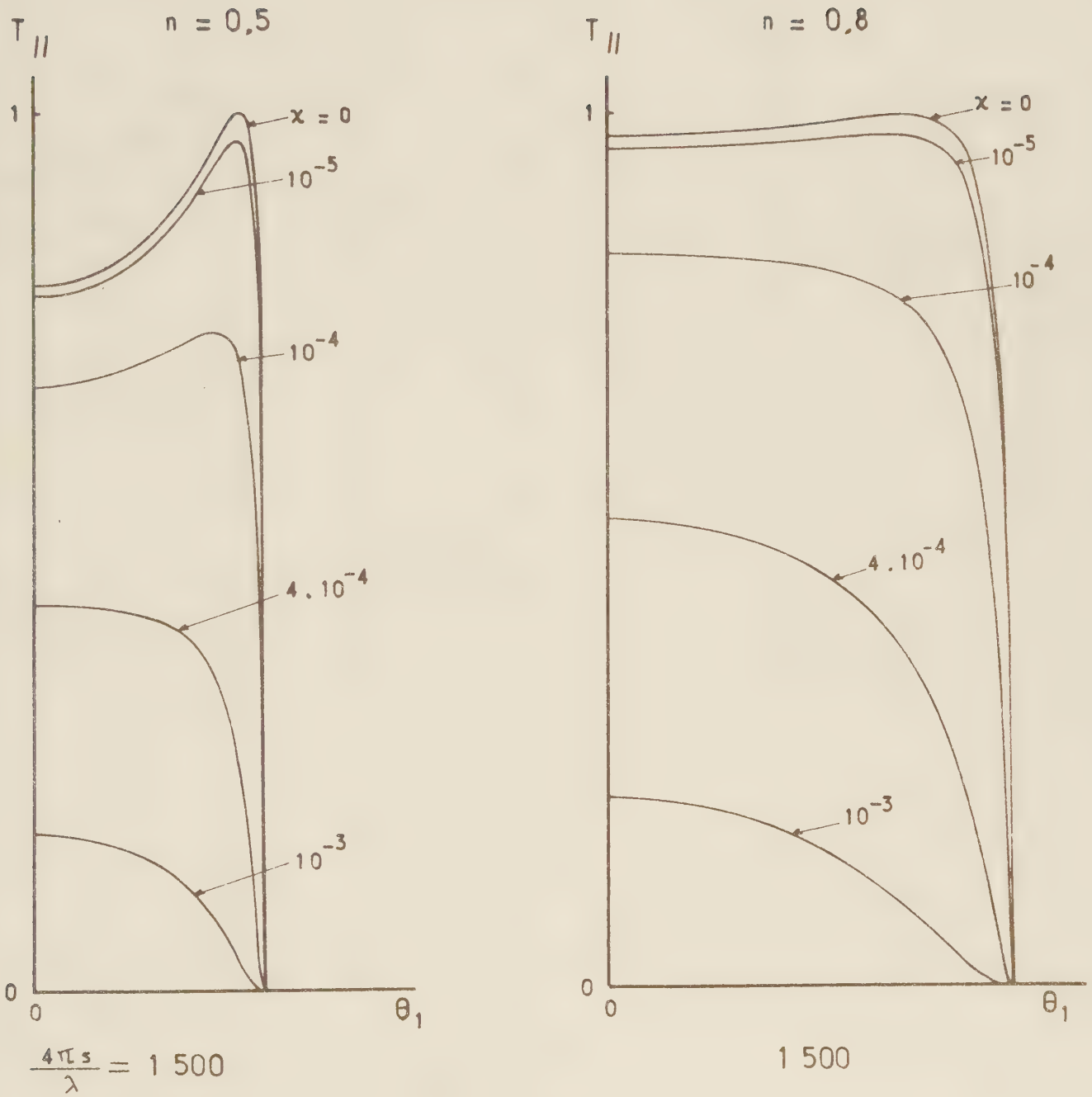


Fig. 8

- Variations de T en fonction de θ_1 pour différentes valeurs de n et k (lumière polarisée //)

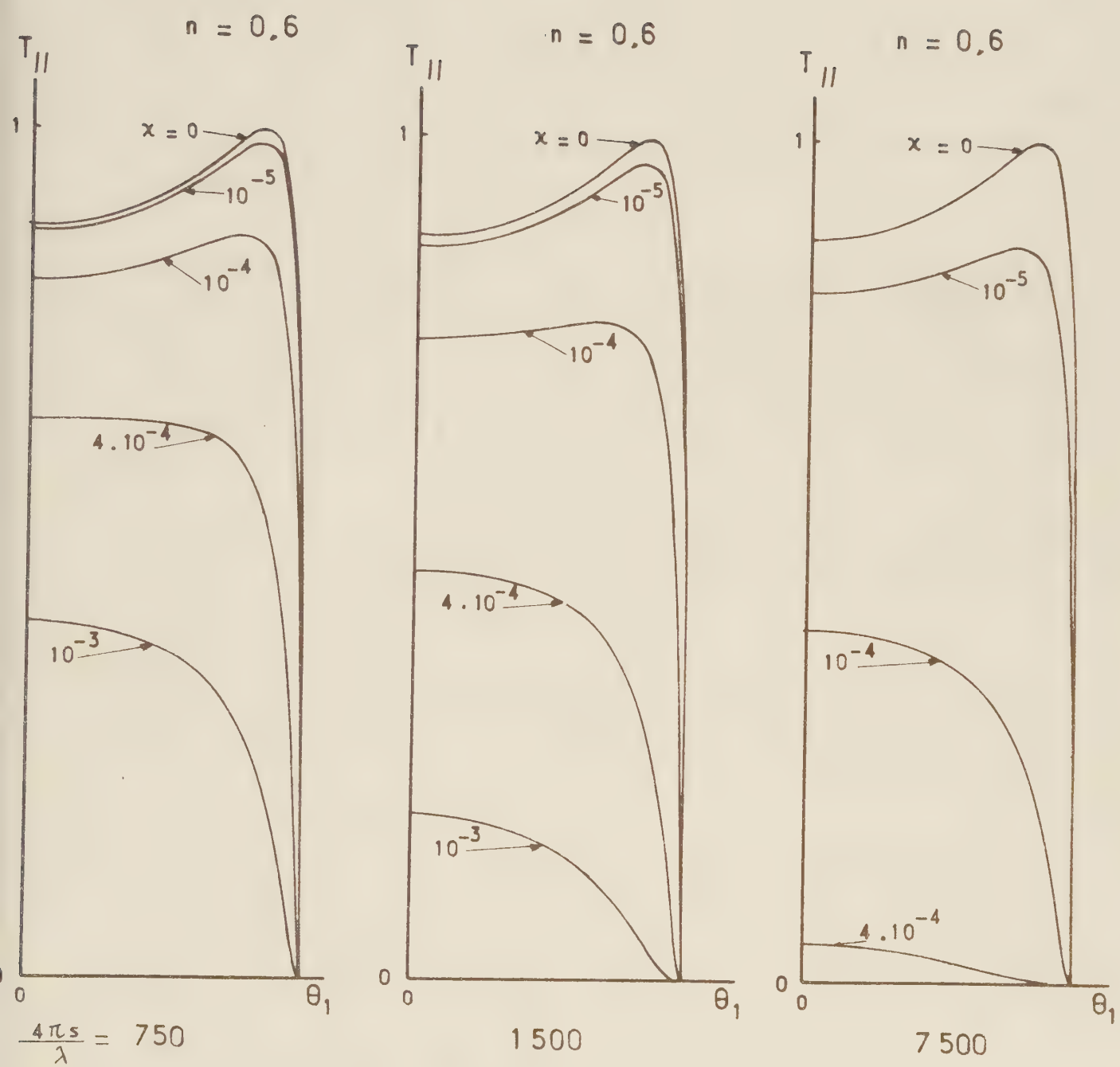


Fig. 9

- Variations de T en Fonction de θ_1 pour différentes valeurs de x et de $4\pi s/\lambda$ (lumière polarisée //)

Un autre point important est l'existence sur toutes ces courbes d'une variation brutale de la transmission au voisinage de l'angle limite θ_1 . Pour $\varkappa = 0$, les facteurs de transmission sont nuls au delà de θ_1 et les courbes de transmission présentent un point anguleux pour $\theta = \theta_1$. Lorsque l'absorption n'est pas nulle, les courbes de transmission possèdent un point d'inflexion correspondant à un maximum de la dérivée et pour un angle θ_i tel que $\theta_i < \theta_1$ et θ_i proche de θ_1 . θ_i est d'autant plus près de l'incidence limite que $\varkappa$ est plus faible (le point d'inflexion est marqué d'un point sur les figures 6 et 8).

Comparons les figures 6 et 8 respectivement pour $T_\perp$ et $T_{//}$. Nous voyons que lorsque le champ électrique est polarisé parallèlement au plan d'incidence, il y a une incidence brewstérienne pour des absorptions pas trop fortes, c'est-à-dire qu'il existe sur les courbes $T_{//}$ un point à tangente horizontale où la transmission est maximale.

Par contre, pour les valeurs plus grandes du coefficient d'absorption les courbes des figures 6 et 8 sont tout à fait semblables et le point de Brewster disparaît.

Enfin, nous pouvons noter qu'à n et $\frac{4\pi s}{\lambda} n_1$ constants, il n'y a aucun croisement entre les courbes correspondant à des valeurs différentes de $\varkappa$: T décroit lorsque $\varkappa$ croit pour toutes les valeurs de l'angle.

Il s'ensuit donc que l'allure des courbes de transmission (si l'on peut supposer l'indice constant) permet de prévoir le sens de variation du coefficient d'absorption. Mais par suite de la forte diminution des facteurs de transmission lorsque l'absorption augmente, ceci n'est pratiquement applicable qu'aux faibles absorptions ($\varkappa \leqslant 10^{-3}$ pour les épaisseurs que nous avons choisies).

Nous pouvons étudier plus précisément la position de ce point d'inflexion. Comme nous le verrons au chapitre suivant, la figure 13 représente pour la transmission en polarisation perpendiculaire la différence $\sin\theta_1 - \sin\theta_i$ (notée $\Delta n_\perp$) en fonction de $\varkappa_2$ pour

les trois valeurs de l'épaisseur s telles que :

$$\frac{4\pi s}{\lambda} n_1 = 1500\ (1),\ 750\ (2),\ 7500\ (3)$$

La différence $\sin\theta_1 - \sin\theta_i$ croît toujours lorsque $\varkappa$ augmente, elle est rapidement très importante et cela d'autant plus que l'épaisseur est plus grande.

- IV - Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons étudié la lumière réfléchie à la surface de séparation entre un milieu transparent et un milieu absorbant et la lumière transmise par une lame absorbante. Ceci va nous permettre d'étudier dans le chapitre suivant les deux méthodes de détermination des indices des milieux absorbants que nous avons utilisées et d'en préciser les limites d'utilisation.

CHAPITRE II

M E T H O D E S D E M E S U R E

En application des formules et des courbes obtenues dans le chapitre précédent nous avons particulièrement étudié deux méthodes de mesure. La première est la généralisation de la méthode du réfractomètre d'Abbe au cas où le milieu d'indice inconnu est absorbant, elle fournit une mesure de l'indice de réfraction uniquement. La deuxième est la réflexion totale atténuée (R.T.A.) proposée par Fahrenfort en 1961 (1) qui permet d'obtenir à la fois l'indice de réfraction et l'indice d'absorption. Ces deux procédés de mesure sont très différents puisque, pour le premier, on se fixe la longueur d'onde λ et on fait varier l'angle d'incidence θ_1 , alors que dans le deuxième, c'est l'angle d'incidence qui est constant et la longueur d'onde variable.

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudions la méthode du réfractomètre d'Abbe, à partir de courbes donnant R et T en fonction de l'angle d'incidence, pour différentes valeurs de n, k et s ; nous nous proposons de définir les conditions d'utilisation de cette méthode et de prévoir les principales causes d'erreur dans les mesures.

La deuxième partie est consacrée à la réflexion totale atténuée. Nous en rappelons le principe et en précisons les limites de validité.

Fig. 10

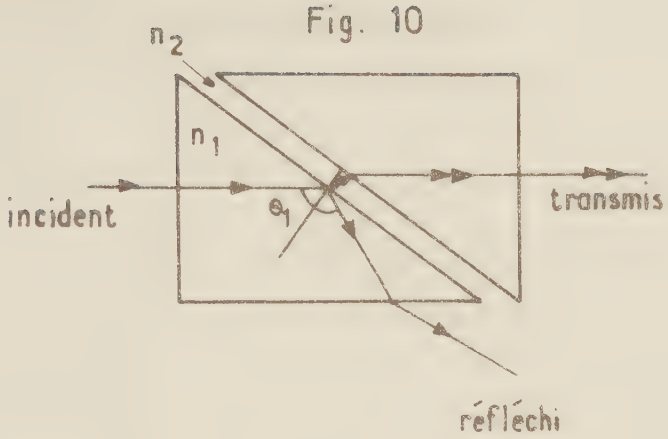


Fig. 19

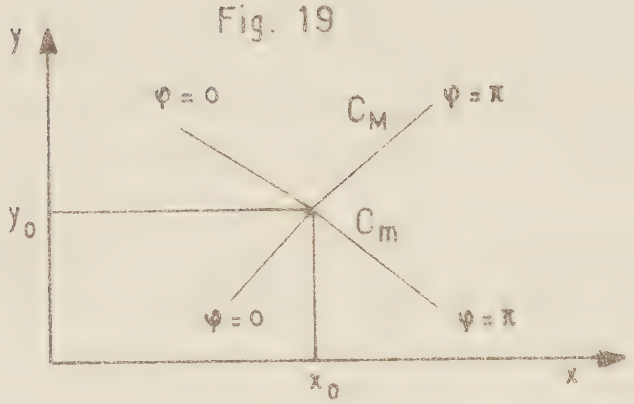
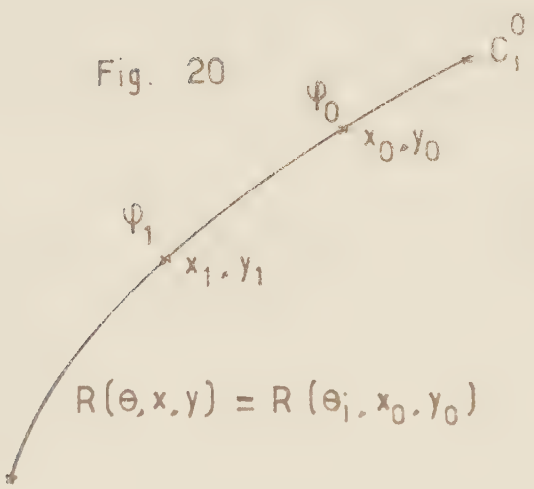


Fig. 20



$$R(\theta, x, y) = R(\theta_i, x_0, y_0)$$

- I - Méthode du réfractomètre d'Abbe.

I.1 - Principe.

Ce procédé est appliqué depuis longtemps à la mesure des indices des corps transparents. Le principe en est simple : soit un faisceau incident arrivant sur une lame à faces parallèles; il existe pour certaines valeurs de l'angle d'incidence, un faisceau réfléchi et un faisceau transmis (figure 10). On peut, soit étudier l'énergie transmise par la lame en fonction de l'angle d'incidence θ_1 (mesure par transmission), soit l'énergie réfléchie en fonction de θ_1 (mesure par réflexion). L'indice n_1 du premier milieu est supposé évidemment supérieur à celui n_2 du second milieu.

Si le coefficient d'absorption est nul, nous avons vu au chapitre précédent qu'il existe dans les deux cas (réflexion et transmission) un angle limite θ_l tel que pour $\theta_1 \geqslant \theta_l$, $R_1 = 1$ pour la réflexion, $T = 0$ pour la transmission.

Cet angle limite déterminera l'indice n_2 inconnu puisque l'on a la relation $n_2 = n_1 \sin \theta_l$ (n_1 étant l'indice du premier milieu).

Expérimentalement, cet angle limite est facile à déterminer.

Cette méthode a été introduite pour la première fois en infrarouge par Seegert en 1908 (2) sans aucune précaution, bien que les corps soient généralement quelque peu absorbants dans ce domaine de longueur d'onde. Elle a ensuite été reprise et améliorée par J. Vincent-Geisse (3) et (4), mais toujours dans l'hypothèse de l'existence d'un angle limite.

- L'étude que nous avons faite au chapitre précédent nous a montré que lorsque l'absorption n'est pas nulle, il n'y a plus réflexion totale. Mais si le coefficient d'absorption reste faible, l'intensité lumineuse varie très rapidement au voisinage de θ_l . Un point intéressant sur chaque courbe $R_1 = f(\theta_1)$ ou $T = f(\theta_1)$ est donc le point d'inflexion θ_i que nous avons étudié précédemment et qui correspond à une variation maximale de l'énergie transmise ou de

l'énergie réfléchie en fonction de l'angle d'incidence.

En réalité la quantité qui interviendrait en toute rigueur serait R et non pas R_1 . Nous verrons un peu plus loin que la méthode du réfractomètre d'Abbe par réflexion est difficile à appliquer pratiquement et n'a pas été utilisée. Par conséquent nous discuterons ici en fonction de R_1 , d'expression plus simple que R (formule 30), ce qui revient à négliger les ondes réfléchies autres que la première.

- Les figures (2) à (4) montrent, dans le cas de la réflexion, que la position de ce point d'inflexion varie suivant la valeur du coefficient d'absorption. Donc en repérant la position du point d'inflexion au lieu de l'angle limite, nous faisons une <u>erreur systématique</u> Δn sur l'indice relatif n :

$$\Delta n = \sin \theta_i - \sin \theta_l$$

- Il en est de même dans le cas de la <u>transmission</u>. Les figures $6a_1$ et $7a_1$ montrent que le point d'inflexion est systématiquement situé à un angle θ_i tel que $\theta_i < \theta_l$. Par transmission, nous faisons donc une erreur Δn sur n telle que

$$\Delta n = \sin \theta_l - \sin \theta_i$$

Nous allons maintenant étudier ces erreurs dans les deux sortes de mesures : transmission et réflexion.

I.2.- <u>Erreur Δn dans les mesures d'indice par réflexion</u>.

La figure (11) représente les réseaux de courbes $\Delta n_\perp$ en fonction de $\varkappa$ pour différentes valeurs de l'indice n dans le cas où la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence et la figure 12 l'analogue dans le cas où la lumière est polarisée parallèlement (erreur $\Delta n_{//}$). Chaque courbe, à n constant, (égal à 0,5 pour $\Delta n_\perp$ et 0,8 pour $\Delta n_{//}$), n'est autre que la partie voisine de l'origine des branches I des courbes des figures 3a et 3b.

- nous voyons que lorsque $\varkappa < 10^{-3}$, la quantité $\Delta n_\perp$ est pratiquement nulle, puis qu'elle passe par un minimum négatif assez plat, s'annule et change de signe en augmentant ensuite très rapidement.

Fig. 11

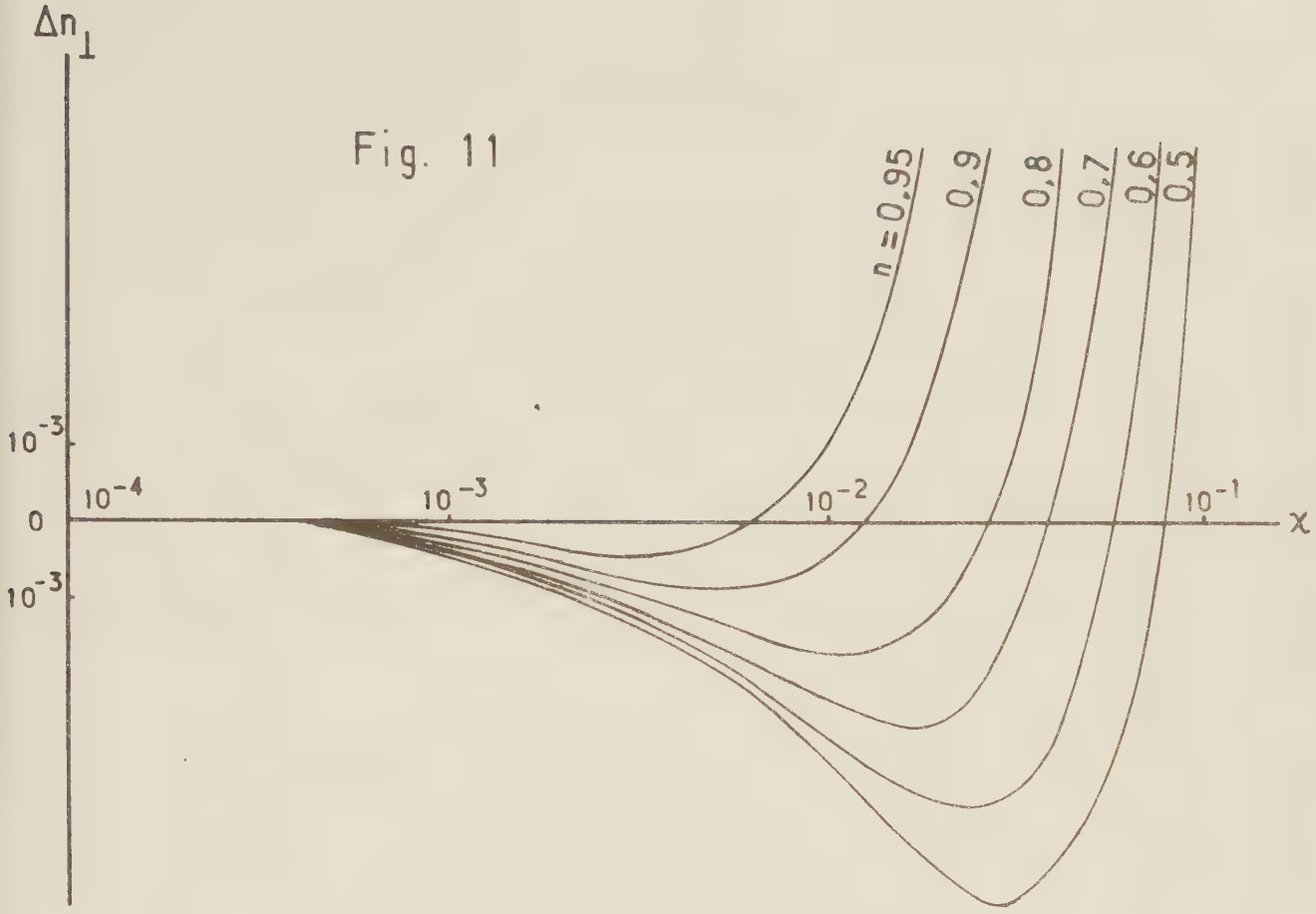
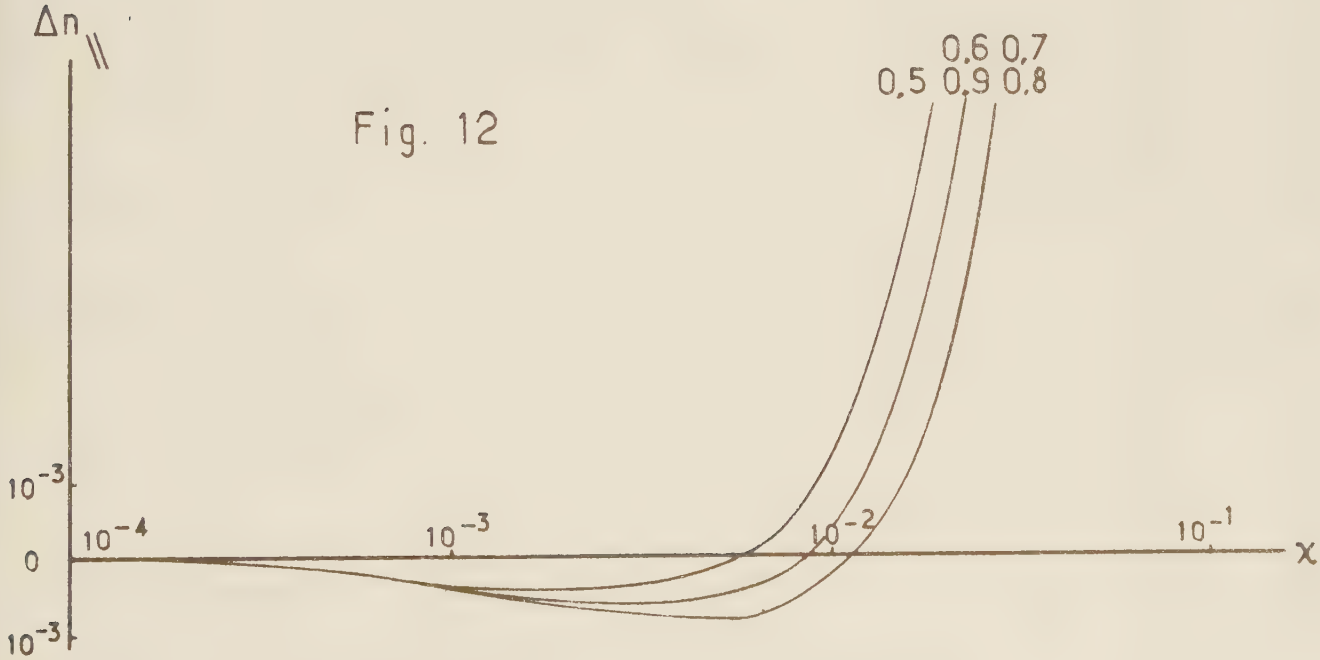


Fig. 12



Méthode du réfractomètre d'Abbe par réflexion :
Erreur Δn en fonction de l'absorption X pour différentes valeurs de n.

fig. 11_ lumière polarisée ⊥

fig. 12_ lumière polarisée //

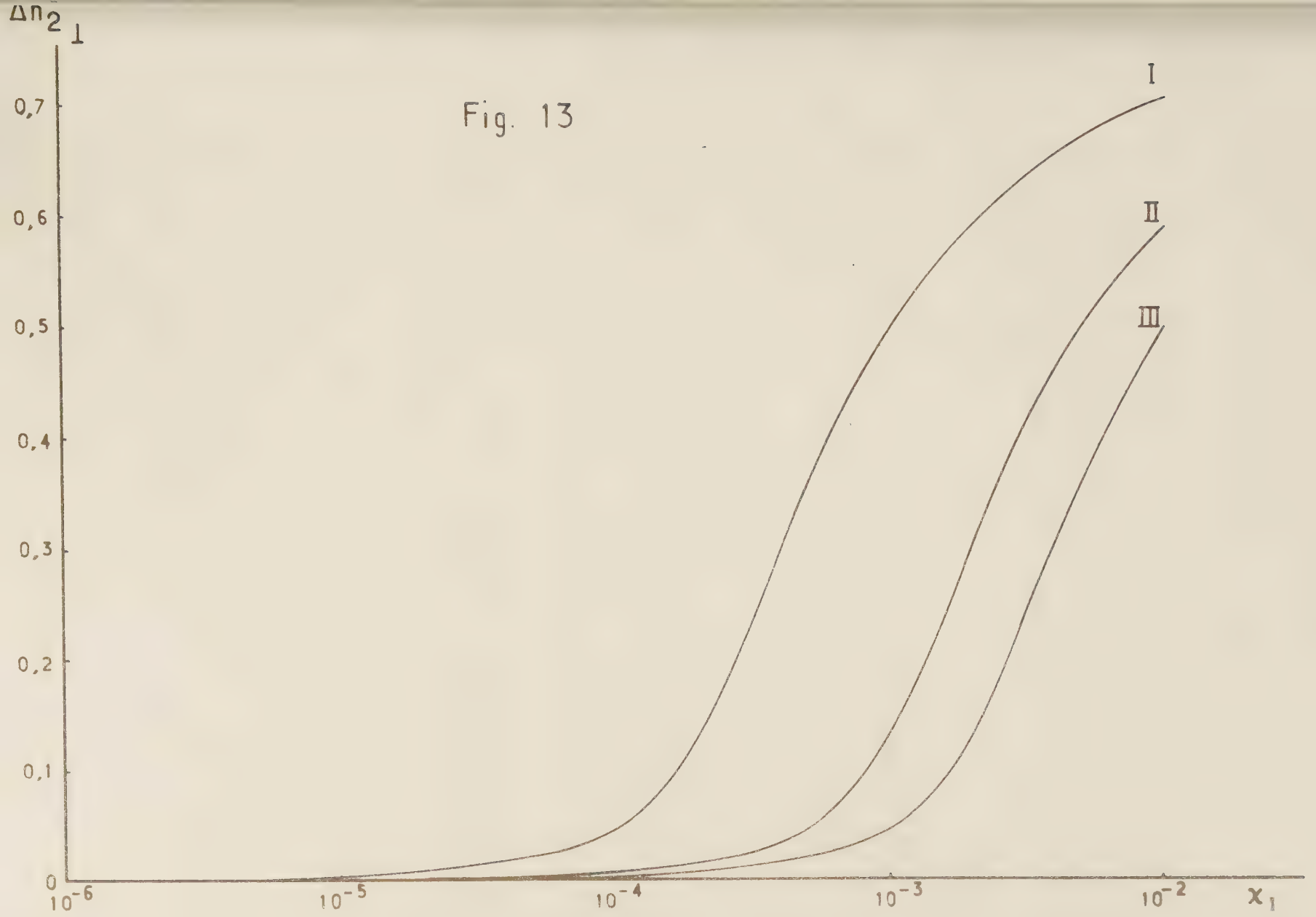


Fig. 13

Méthode du réfractomètre d'Abbe par transmission : erreur Δn en fonction de X pour n = 0,8

I : $\frac{4\pi s}{\lambda} = 5000$ · II : $\frac{4\pi s}{\lambda} = 1000$ III : $\frac{4\pi s}{\lambda} = 500$

Le point important est que, pour des coefficients d'absorption inférieurs à 10^{-2}, l'erreur $\Delta n_{\perp}$ reste inférieure à 3.10^{-3}.

- la figure 12 montre que les courbes $\Delta n_{//}$ présentent les mêmes particularités que les courbes $\Delta n_{\perp}$ correspondantes. Lorsque $\varkappa \leqslant 10^{-3}$, $\Delta n_{//}$ est pratiquement nul.

Donc, si nous tolérons une erreur inférieure ou égale à 3.10^{-3}, (en particulier si la précision de l'appareil de mesure ne dépasse pas 3.10^{-3}) nous pouvons utiliser la méthode de la réflexion totale pour la mesure des indices tant que le coefficient d'absorption reste inférieur à 10^{-2}.

I.3 - Erreur Δn dans les mesures d'indices par transmission.

- La figure 13 représente l'erreur $\Delta n_{2\perp}$ commise sur l'indice $n_{2\perp}$, en fonction de $\varkappa_2$, pour un indice relatif $n_2 / n_1 = 0,8$ et différentes épaisseurs de la lame.

Une différence essentielle apparaît quand on compare ces courbes à celles des figures 9 et 10 : l'erreur a maintenant toujours le même signe. Plus l'épaisseur est grande et plus l'erreur se montre importante. Elle est d'autre part beaucoup plus grande par transmission que par réflexion.
Si nous tolérons toujours une erreur inférieure ou égale à 3.10^{-3}, nous voyons que pour des épaisseurs comprises entre 125 μ et 250 μ, $\varkappa_2$ ne doit pas dépasser 10^{-4} à $0.6.10^{-4}$.

- Les calculs nous ont d'autre part montré, qu'à épaisseur et coefficient d'absorption constants, l'erreur est pratiquement indépendante de l'indice, ce qui n'est pas étonnant, car le facteur exponentiel du numérateur dans l'expression de T est prépondérant. Nous n'avons pas tracé les courbes relatives à $\Delta n_{//}$ (polarisation parallèle) car elles sont sensiblement les mêmes.

- Jaffé (5) faisant ses expériences avec des lames minces, ne pouvait repérer le point d'inflexion puisque ses courbes de transmission sont compliquées par l'apparition d'interférences. C'est pourquoi, il prend comme valeur approchée de l'angle limite le point où la transmission tombe à 1 % de sa valeur maximale. En nous reportant aux figures 6 et 7, nous pouvons constater que ceci donne une meilleure précision que le repérage du point d'inflexion dans le cas où le coefficient d'absorption n'est pas extrêmement faible, mais cette méthode de Jaffé est toutefois également entachée d'une erreur systématique.

I.4 - Conclusion.

Nous avons montré que l'étude du rayonnement réfléchi fournissait, quelle que soit la polarisation de la lumière incidente, de bons résultats pour la mesure des indices, même pour des corps assez absorbants ($\varkappa_2 \leqslant 10^{-2}$). Par contre, l'étude du rayonnement transmis conduit à des résultats systématiquement erronés dans le même sens, même pour des absorptions faibles.

En résumé, la méthode du réfractomètre d'Abbe par réflexion est applicable à la mesure d'indices des corps peu ou pas absorbants et ne nécessite pas l'utilisation d'une lumière incidente polarisée.

- II - Méthode de la réflexion totale atténuée (R.T.A.)

Lorsque le coefficient d'absorption de la substance à étudier est faible ($\varkappa < 5.10^{-3}$), la méthode couramment utilisée pour connaître la position des bandes ainsi que l'indice d'absorption est l'étude par transmission. Elle ne conduit à aucune difficulté particulière d'interprétation : il est en effet facile de montrer que les maximums de $\varkappa$ coïncident pratiquement avec les minimums de transmission, car les variations de l'indice dans les bandes sont alors très faibles.

Cette méthode ne peut par contre être appliquée aux corps très absorbants. En effet, outre la difficulté d'obtenir des lames assez minces pour que toute l'énergie lumineuse ne soit pas absorbée, il se présente une difficulté dans l'interprétation des spectres : l'indice varie beaucoup à l'intérieur de la bande et les maximums de $\varkappa$ ne coïncident plus avec les minimums de transmission. Il est nécessaire de connaître l'indice n, les grandeurs intéressantes pour l'étude des bandes étant alors $n^2 - \varkappa^2$ et $2\,n\,\varkappa$ en fonction de λ .

Pour les absorptions fortes, on utilise habituellement les spectres par réflexion sous incidence normale. Au moyen des formules de Kramers Kronig, on peut ainsi déterminer les deux constantes optiques. Toutefois, les figures 2a et 2b nous montrent que, pour des coefficients d'absorption inférieurs à 0,1, les courbes $R = f(\theta_1)$ sont pratiquement confondues au voisinage de $\theta_1 = 0$. Cette méthode ne peut donc s'appliquer qu'aux régions de très forte absorption ($\varkappa > 0{,}4$).

Nous allons montrer que la méthode de la réflexion totale atténuée (R.T.A.) s'applique aux régions d'absorption moyenne que l'on ne peut étudier par aucune des deux méthodes précédentes. Appliquée dans des conditions expérimentales bien choisies et que nous allons déterminer, elle permet d'obtenir des spectres et fournit à la fois les deux indices n et $\varkappa$.

II.1 - Principe de la méthode R.T.A. Remarques préliminaires.

Cette méthode a été présentée pour la première fois en 1961 par Fahrenfort (1). Soit un corps de haut indice n_1 au contact de la substance à étudier d'indice complexe $n_2 - i\,\varkappa_2$. Si l'on envoie un faisceau lumineux sous un angle d'incidence θ_1 supérieur à l'angle limite θ_1 , l'énergie réfléchie dépend de cet angle θ_1 , de l'indice relatif $n = n_2 / n_1$ et du coefficient d'absorption $\varkappa = \varkappa_2 / n_1$.

Les figures 2 et 4 montrent qu'au voisinage de l'angle limite θ_1 ,

le facteur de réflexion R varie très rapidement et que, à n constant, R est d'autant plus petit que $\varkappa$ est plus grand. Le spectre R.T.A. ainsi obtenu ressemble donc à un spectre d'absorption, puisque le minimum de R correspond au maximum de $\varkappa$ (si l'on peut supposer n constant dans la bande). Le premier intérêt de la méthode R.T.A. est donc l'obtention de spectres permettant une analyse directe de la position des bandes et de leur profil. D'autre part, la réflexion totale atténuée permet, en mesurant R pour plusieurs valeurs de l'angle d'incidence θ_1 , de déterminer les constantes n et $\varkappa$ en fonction de la longueur d'onde. Nous allons examiner successivement les deux aspects du problème, car les conditions expérimentales qu'ils exigent sont très différentes.

S'il s'agit d'obtenir un spectre R.T.A. permettant de pointer des bandes, il suffit de s'assurer que le minimum de R coïncide avec le maximum de $\varkappa$; si on désire de plus utiliser le profil de bande, il faudra que 1 - R soit proportionnel à $\varkappa$. Par contre, si nous désirons obtenir,par le calcul, les constantes optiques n et $\varkappa$, les spectres enregistrés pourront se montrer très différents des spectres d'absorption, mais les paramètres expérimentaux devront être tels que le calcul soit effectivement possible avec une incertitude raisonnable.

II.2 - Détermination des positions des bandes.

Pour qu'un spectre R.T.A. nous donne la position des bandes, il suffit que le minimum de R coïncide avec le maximum de $\varkappa$. Les figures 2a et 2b nous montrent que, pour qu'il en soit ainsi il est nécessaire de choisir un angle d'incidence supérieur à l'angle limite. Un autre point important est l'existence d'une zone de croisement des courbes $R = f(\theta_1)$, il faut évidemment se placer au delà de cette zone. De plus, si on a la possibilité de choisir l'indice du premier milieu, donc l'indice relatif, les figures 3 et 4 montrent que des mesures faites à indice faible (tel que $n = 0,3$) amplifient les variations de R pour les fortes absorptions alors que des mesures à indice plus élevé ($n = 0,7$) sont meilleures pour les absorptions faibles. Il est enfin nécessaire de noter qu'il est possible d'utiliser de la lumière naturelle.

II.3 - Etude d'un profil de bande.

Nous allons supposer maintenant que nous désirons obtenir un spectre R.T.A. dont le profil soit semblable à un spectre d'absorption et permette de faire des études d'intensité par exemple. Dans ce cas, $1 - R$ doit être proportionnel en tous points à $\varkappa$.

Si l'absorption est très forte, cette étude ne présente aucun intérêt, car les expressions de $1 - R$ et T n'ont aucun rapport entre elles et il est nécessaire de déterminer les deux indices n et $\varkappa$. Si l'absorption n'est pas trop forte, nous allons préciser dans quelles conditions expérimentales un spectre R.T.A. ressemble à un spectre d'absorption. Nous reprenons ici une étude faite par J. Dayet et J. Vincent Geisse (8).

La transmission T d'une couche d'épaisseur l de la substance absorbante est $T = \exp(-4\pi\varkappa l / \lambda)$. Si l'absorption est faible, nous pouvons développer T en fonction de $\varkappa$. Posons $D = 2\pi l / \lambda$

$$T = 1 - 2D\varkappa + 2D^2\varkappa^2 - \frac{4}{3}D^3\varkappa^3 + 0(\varkappa^3)$$

De même, nous pouvons développer R en fonction de $\varkappa$ pour un angle d'incidence supérieur à l'angle limite. Plus précisément, nous supposons $\varkappa \ll n$ $\sin\theta > n$ $\varkappa^2 \ll \sin^2\theta - n^2$

Posons : $\sin^2\theta - n^2 = A^2$

et $B = \dfrac{2np}{A(1-n^2)}$

Nous obtenons le développement suivant pour le facteur de réflexion en polarisation perpendiculaire :

$$R_{1\perp} = 1 - 2B\varkappa + 2B^2\varkappa^2 - 2B\left(B^2 - \frac{A+2n^2}{A(1-n^2)} - \frac{A^2+n^2}{2An}\right)\varkappa^3 + 0(\varkappa^3)$$

(Hansen (6) et (7) a fait le même développement mais jusqu'au second ordre seulement).

La comparaison des développements de $R_{1\perp}$ et T nous montre que le spectre R.T.A. est identique jusqu'au second ordre au spectre de transmission d'une couche d'épaisseur $l = \frac{n\ p\ \lambda}{\pi\ A\ (1-n^2)}$, $\frac{1}{\lambda}$ peut atteindre des valeurs très petites (fig. 14). Mais, pour que cette épaisseur équivalente ait un sens, il est nécessaire d'une part que l'indice n puisse être considéré comme constant à l'intérieur de la bande et, d'autre part, que le terme en $\varkappa^3$ dans le développement de $R_{1\perp}$ soit négligeable. Soit c le coefficient de $\varkappa^3$. Si l'on suppose que les mesures de $R_{1\perp}$ se font avec une précision de 1 % , le terme du 3è ordre sera négligeable tant que $c\ \varkappa^3 < 0{,}01$. La figure 15 donne en fonction de θ_1 la variation du coefficient c pour différentes valeurs de n . Si la bande n'est pas très intense ($\varkappa < 10^{-2}$ par exemple) n varie très peu à l'intérieur de la bande. La condition est remplie partout sauf au voisinage immédiat de l'angle limite. Dans tous les cas, on constate que l'on a intérêt à utiliser un angle d'incidence θ_1 le plus grand possible.

L'étude de l'épaisseur équivalente a aussi été faite par d'autres auteurs (9) et (10) qui ont noté que cette méthode se montre intéressante dans l'étude des bandes assez intenses pour lesquelles on est conduit à prendre des épaisseurs très petites, impossibles à réaliser lors de mesures par transmission.

La figure 16 illustre la nécessité de faire très attention aux conditions expérimentales si l'on veut utiliser un spectre R.T.A. comme un spectre d'absorption. Elle représente la bande ν_{CH} du chloroforme dont l'intensité permet d'effectuer des mesures à la fois en absorption et en R.T.A. La figure 16c représente la courbe d'absorption; en 16b nous avons les constantes n et $\varkappa$ déterminées par R.T.A., le maximum de $\varkappa$ coïncide en fréquence avec le minimum de transmission. Enfin la figure 16a montre les spectres R.T.A. obtenus pour cinq valeurs différentes de l'angle d'incidence; nous voyons que seul l'angle le plus grand conduit à un minimum bien placé, la valeur suivante présente un spectre déjà très déformé, les autres n'ont plus aucune ressemblance avec le spectre véritable. Il faut donc se montrer extrêmement prudent dans l'utilisation directe de spectres de réflexion totale atténuée.

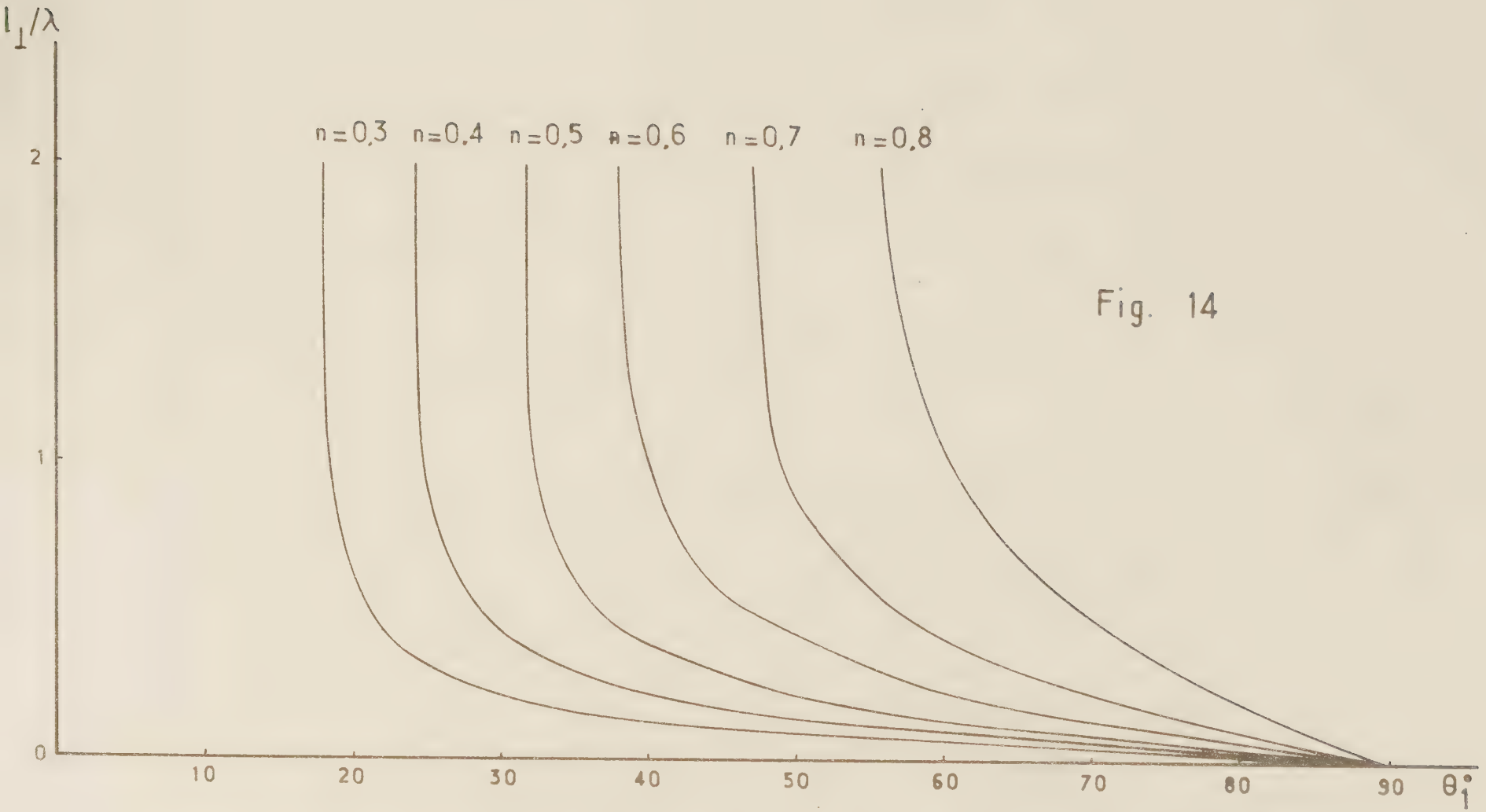
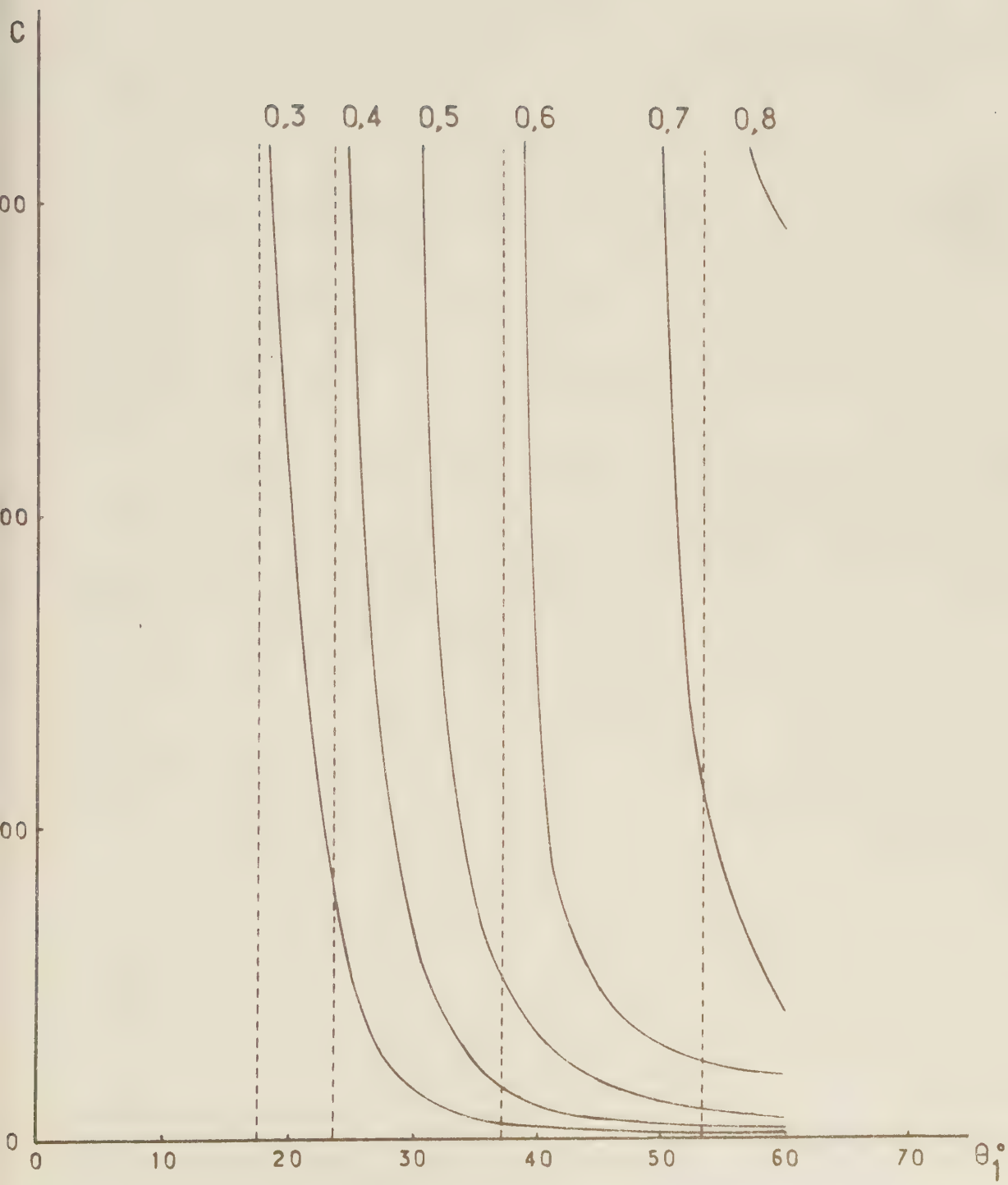


Fig. 14

Variation de l'épaisseur équivalente en fonction de l'angle d'incidence pour différentes valeurs de n.

Fig. 15



Variation de la constante C en fonction de l'angle d'incidence pour différentes valeurs de n.

Etude de la bande ν_{CH} du chloroforme

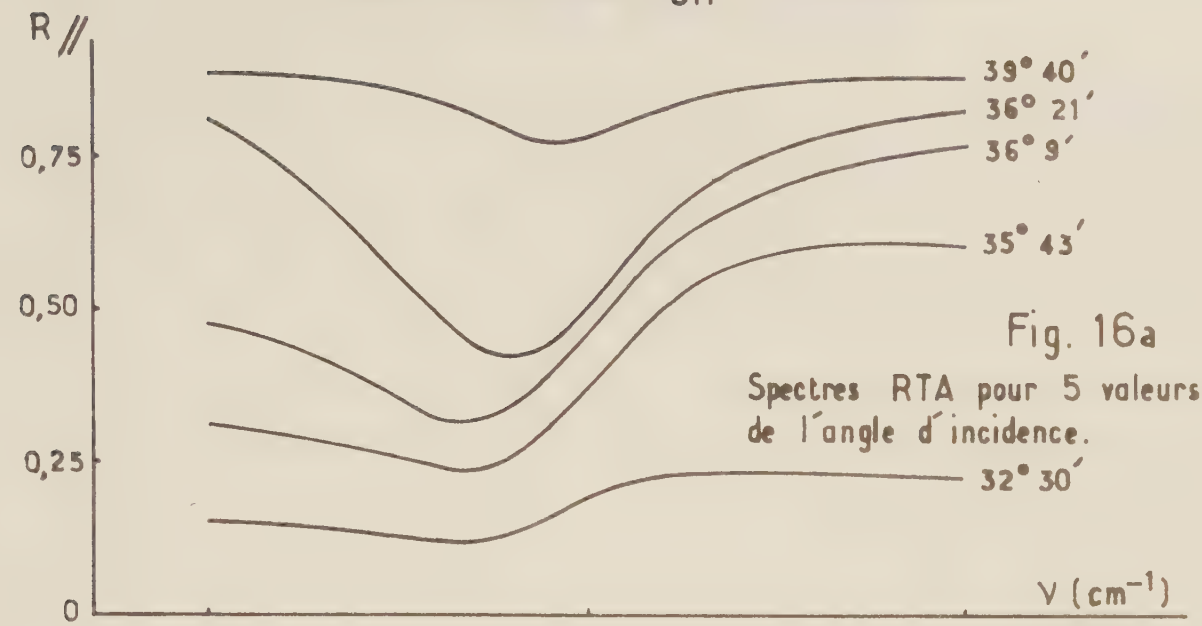
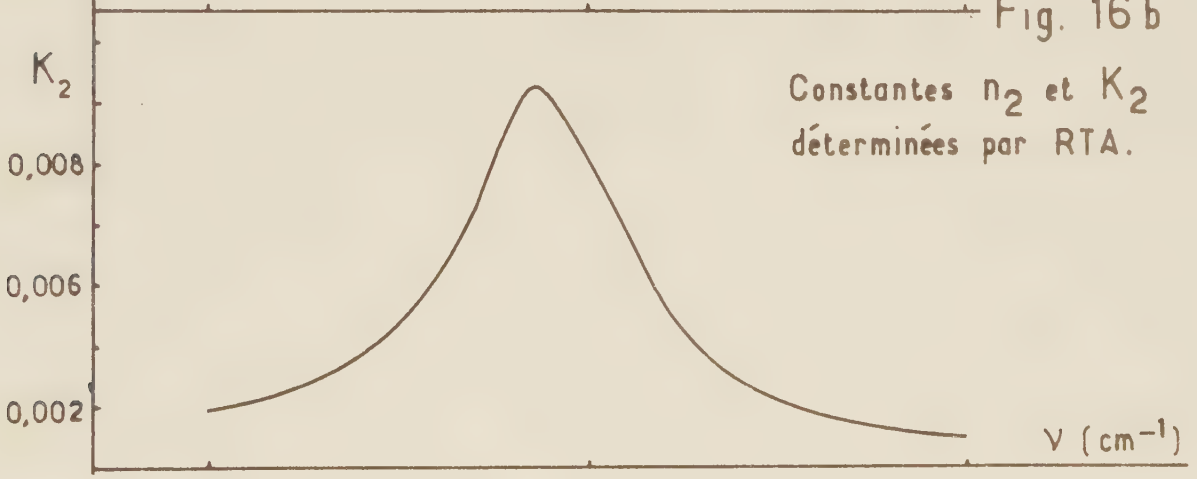


Fig. 16a

Spectres RTA pour 5 valeurs de l'angle d'incidence.

Fig. 16 b

Constantes n_2 et K_2 déterminées par RTA.



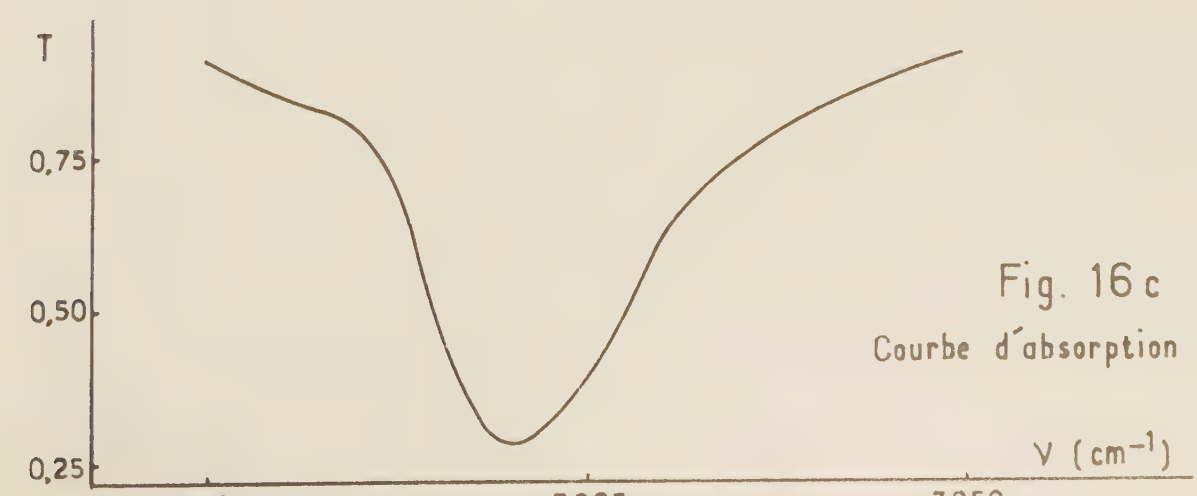


Fig. 16 c

Courbe d'absorption

II.4 - Détermination des constantes optiques.

La mesure du facteur de réflexion en fonction de la longueur d'onde pour deux angles d'incidence différents permet en principe de déduire les deux constantes optiques pour chaque valeur de la longueur d'onde. Ce calcul qui paraît très simple est en réalité difficile si l'on veut obtenir une certaine précision sur les valeurs de n et $\varkappa$.

Fahrenfort et Visser (12), (13), donnent des relations permettant de calculer explicitement les indices n et $\varkappa$. Pour cela, ils introduisent un certain nombre de variables intermédiaires et l'examen des expressions obtenues montre qu'il est nécessaire d'avoir une très grande précision de calcul pour obtenir des valeurs de n et $\varkappa$ significatives. En effet, elles font intervenir en début du calcul des différences de nombres très voisins. Une erreur d'arrondi, due au nombre limité de chiffres pouvant être traités par un ordinateur, se propage tout au long du calcul et peut dans certains cas, conduire à des erreurs très importantes sur n et $\varkappa$.
Ces deux auteurs donnent l'exemple suivant : si le facteur de réflexion est donné avec 7 décimales, l'erreur sur $\varkappa$ est toujours inférieure à 3.10^{-2} et l'erreur sur n à 10^{-3}. D'autre part, l'erreur est multipliée par un facteur 5 ou 6 pour chaque décimale omise.

Mais il est évident que cette erreur due au calcul dépend fortement des valeurs respectives des deux angles d'incidence et des facteurs de réflexion correspondants. Elle devient certainement plus importante pour des angles très voisins et est malheureusement très difficile à évaluer.

C'est pourquoi les méthodes de détermination de constantes n et $\varkappa$ sont en général indirectes. Nous en avons successivement utilisé deux : d'abord une méthode graphique (abaques), ensuite une méthode numérique sur ordinateur, plus précise. Nous allons d'abord exposer ces deux méthodes, puis nous montrerons que la précision sur les constantes n et $\varkappa$ dépend beaucoup des conditions expérimentales (choix des angles d'incidence en particulier) et nous essaierons de déterminer les conditions optimales.

II.4.1 - Détermination de n et $\varkappa$ à l'aide d'abaques.

Nous enregistrons le facteur de réflexion $R_{1\perp}$ en fonction de la longueur d'onde, pour deux angles θ_1 voisins mais différents. Préalablement, nous avons calculé, pour chacun des angles θ_1 de mesure, des diagrammes donnant le facteur de réflexion $R_{1\perp}$ en fonction de l'indice relatif n et pour une succession de valeurs de $\varkappa$. La figure 17 montre un exemple de ces diagrammes. Sur chacun d'entre eux, une valeur de $R_{1\perp}$ correspond à une série de couples de valeurs n et $\varkappa$ que nous portons l'une en abscisse et l'autre en ordonnée sur un abaque. Une autre valeur expérimentale de $R_{1\perp}$ pour la même longueur d'onde fournit un autre abaque et à l'intersection des courbes, on lit le seul couple n et $\varkappa$ compatible avec les deux mesures de $R_{1\perp}$. La construction des abaques est évidemment à recommencer pour chaque valeur de la longueur d'onde. Sur la figure 18 se trouve un exemple de tels abaques obtenus lors de la détermination des constantes optiques du cyclohexane (13).

La précision de cette méthode ne peut être grande (quelques centièmes dans les meilleures conditions pour les régions de forte absorption) et elle devient très médiocre dans les ailes lorsque $\varkappa$ est petit, car les abaques se coupent alors sous un angle très faible et leur intersection est difficile à déterminer. De plus, l'imprécision sur la mesure de l'angle d'incidence joue un plus grand rôle. Elle est néanmoins bien supérieure aux méthodes de développement limité dès que l'absorption n'est pas très faible. Son principal inconvénient est le travail fastidieux que constitue la construction des abaques.

II.4.2 - Détermination de n et $\varkappa$ par calculs sur ordinateur.

Il existe de nombreux travaux sur les méthodes numériques permettant de calculer n et $\varkappa$ (14), (15), (16), (17), (18), (6). Tous se heurtent à la même difficulté : la précision des calculs.

La méthode numérique que nous avons utilisée nous a été proposée par P. Feautrier. C'est une généralisation beaucoup plus élaborée et automatisée de la méthode par abaques précédente. Elle fournit les

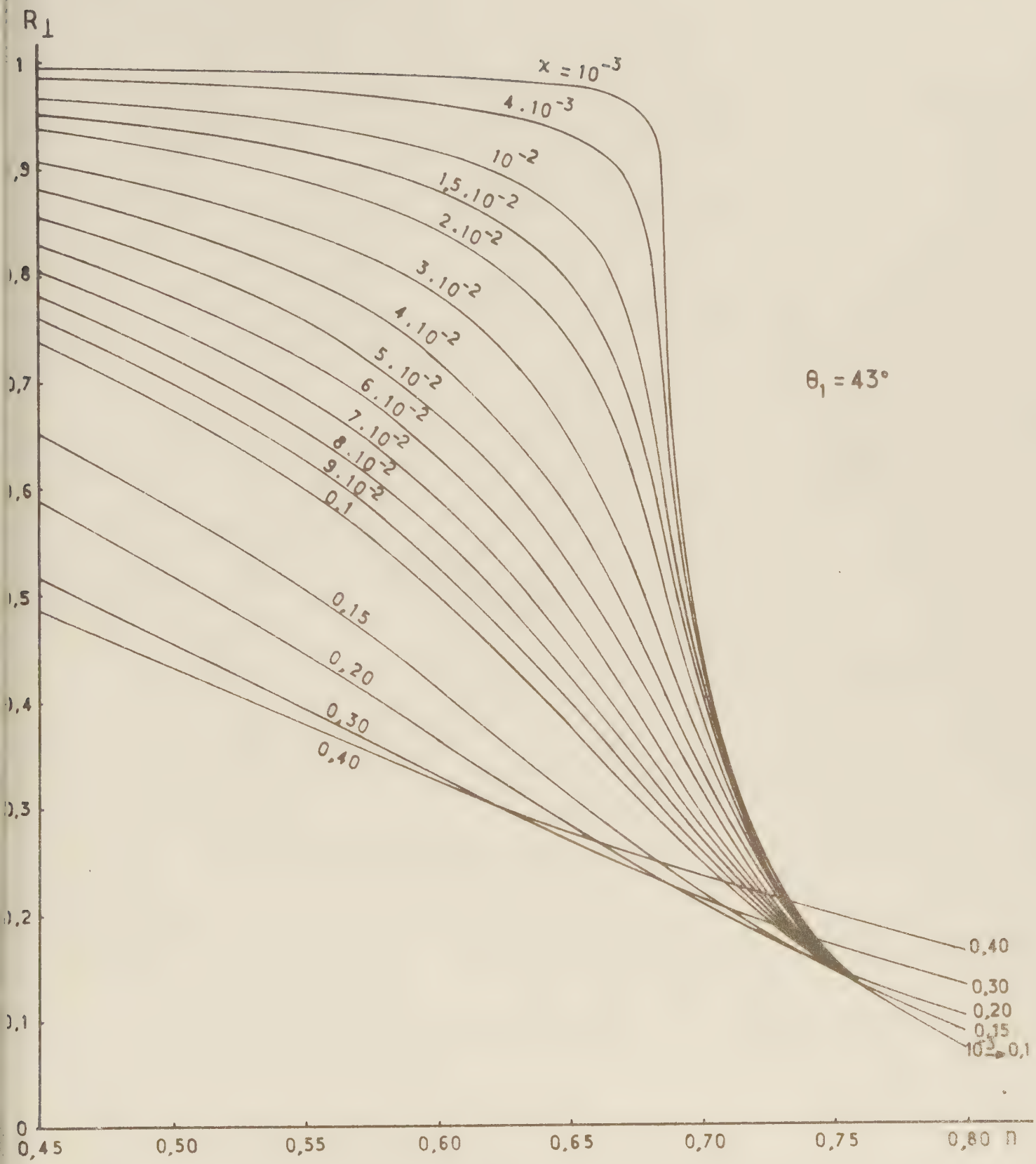


Fig. 17

Diagramme $R_1 = f(n)$ pour différentes valeurs de X

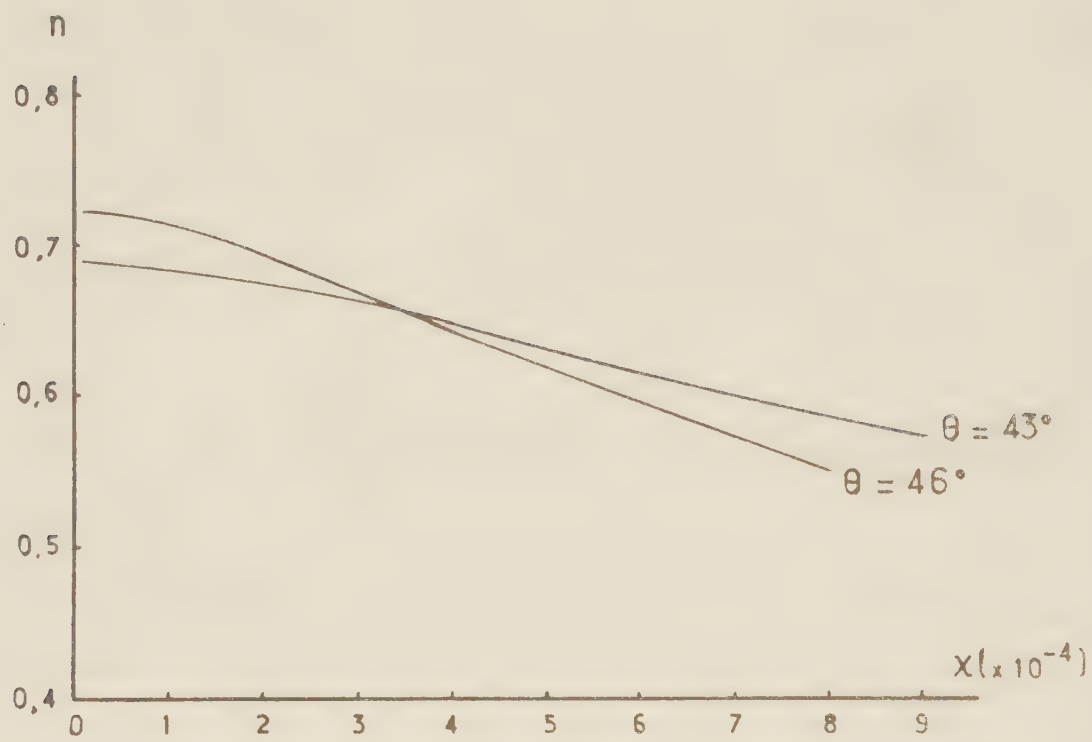


Fig. 18

Abaques obtenus pour le cyclohexane

indices n et $\varkappa$ et une évaluation de l'erreur à partir des mesures du facteur de réflexion pour un nombre quelconque, au moins égal à 2, de valeurs de l'angle d'incidence. Nous reviendrons à la fin de ce paragraphe sur les avantages de cette méthode par rapport aux autres.

On connait les valeurs R_i du facteur de réflexion pour une suite de valeurs d'angle θ_i , $i = 1$, k .

La détermination de n et $\varkappa$ se fait en deux étapes ;
on cherche d'abord une valeur approchée n_o et $\varkappa_o$, puis par itération on calcule de nouvelles valeurs n et $\varkappa$ telles que l'expression $S = \text{Max} \left| R(\theta_i, n, \varkappa) - R_i \right|$ soit minimale, $R(\theta_i, n, \varkappa)$ étant la valeur du coefficient de réflexion calculée pour l'angle θ_i à partir des valeurs n et $\varkappa$. S est une fonction d'erreur.

- détermination d'une valeur approchée n_o et $\varkappa_o$:

Posons
$$x = n^2 - \varkappa^2$$
$$y = 2n\varkappa$$

(ces variables s'introduisent naturellement et sont plus faciles à déterminer que n et $\varkappa$)

Soit θ_1 un angle d'incidence. L'angle de réfraction correspondant est tel que

$$\sin \theta_1 = (n - i\,\varkappa) \sin \theta_2$$

Le coefficient de réflexion r peut s'exprimer très facilement en fonction de θ_1 et θ_2 pour les 2 sortes de polarisation

$$r_{\perp} = \frac{\sin (\theta_1 - \theta_2)}{\sin (\theta_1 + \theta_2)}$$

$$r_{//} = \frac{\text{tg} (\theta_1 - \theta_2)}{\text{tg} (\theta_1 + \theta_2)}$$

(ces formules de Fresnel très connues se révèlent plus faciles à utiliser dans cette méthode numérique que les formules 20 et 33 établies au premier chapitre).

Posons $r = \rho\, e^{i\varphi}$

Pour une valeur donnée de l'angle θ_1, le facteur de réflexion R est mesuré. Puisque $R = r\, r^*$, ρ a donc une valeur fixée. Si ensuite on choisit une valeur pour la phase φ, on peut calculer θ donc les indices n et $\varkappa$ à l'aide des relations.

Si l'on considère maintenant φ comme un paramètre pouvant varier de 0 à 2π on obtient tous les couples de valeur n et $\varkappa$ ou plutôt les variables x et y compatibles avec la mesure à l'angle θ_1. Le point de coordonnées x et y décrit une courbe (C) dans le plan $n, \varkappa$. Cette courbe (C) est équivalente aux abaques que nous avons décrits précédemment.

Si on utilise les mesures faites à deux angles différents (θ_m et θ_M) on obtient deux courbes C_m et C_M qui se coupent au point (x_o, y_o) (voir figure 19, p.40).

Numériquement l'intersection des 2 courbes C_m et C_M est facile à obtenir par dichotomie.

Si les mesures ne sont faites que pour deux valeurs de l'angle d'incidence, le calcul s'arrête ici.

Lorsqu'il y a des mesures pour un plus grand nombre de valeurs d'angles, on cherche ensuite à minimiser l'erreur.

- Détermination du couple n et $\varkappa$ donnant l'erreur minimale.

Soit $S(x, y)$ la fonction d'erreur :

$$S(x, y) = \max |R(\theta_i, x, y) - R_i| \quad \text{avec} \quad i = 1,k$$

où nous notons $R(\theta_i, x, y)$ la valeur calculée du facteur de réflexion correspondant à l'angle θ_i et R_i la valeur mesurée.

Nous cherchons le couple de valeurs x et y rendant $S(x, y)$ minimum.

Nous résolvons ce problème par itération.

Nous venons de voir qu'à un angle d'incidence θ_i et à une valeur

donnée de R correspond une courbe (C_i) dans le plan x, y.

Considérons les courbes (C_i^o) correspondant à

$$R(\theta_i, x, y) = R(\theta_i, x_o, y_o)$$

Parmi ces courbes nous en choisissons une (la courbe C_i^o par exemple) telle que :

$$|R_i - R(\theta_i, x_o, y_o)| < S(x_o, y_o)$$ (voir fig. 20, p.40)

Introduisons à nouveau l'angle φ servant à paramètrer les courbes (C).

Soit la fonction $S_i(\varphi)$ telle que :

$$S_i(\varphi) = \max_{j \neq i} |R(\theta_j, x(\varphi), y(\varphi) - R_j|$$

Le point x_o, y_o correspond à φ_o tel que :

$$x(\varphi_o) = x_o$$

$$y(\varphi_o) = y_o$$

et l'on a évidemment

$$S(x_o, y_o) = S_i(\varphi_o)$$

Soit φ_1 la position du minimum par rapport à φ de la fonction $S_i(\varphi)$. A φ_1 correspond un couple de valeurs x_1, y_1 telles que :

$$x_1 = x(\varphi_1)$$

$$y_1 = y(\varphi_1)$$

La fonction d'erreur au point x_1, y_1 est

$$S(x_1, y_1) = \max(S_i(\varphi_1), |R_i - R(\theta_i, x_o, y_o)|)$$

Mais $S_i(\varphi_1) \leqslant S(x_o, y_o)$ puisque φ_1 correspond au minimum de la fonction $S_i(\varphi)$ et par définition du choix de la courbe (i) nous avons

$$|R_i - R(\theta_i, x_o, y_o)| < S(x_o, y_o)$$

Il s'ensuit que

$$S(x_1, y_1) \leqslant S(x_o, y_o)$$

Cette méthode itérative est donc convergente.

L'expérience des calculs nous a même montré que la convergence est très rapide.

Avantages de la méthode numérique utilisée.

- Par rapport au calcul direct des indices n et $\varkappa$, la méthode que nous avons exposée présente l'avantage suivant : il n'y a au cours du calcul aucune différence de nombres très voisins, donc aucune erreur d'arrondi ne peut se propager. De plus, elle permet d'utiliser les mesures pour un nombre quelconque d'angles d'incidence (et non pas seulement deux), nous verrons à la fin de ce chapitre que cela est très important.

- Par rapport à d'autres méthodes numériques, nous pouvons noter deux avantages

1°) La fonction d'erreur utilisée par Crawford (17) est une fonction de moindre carré : il pose $S = \Sigma (R(\theta_i, n, \varkappa) - R_i)^2$

Au minimum, la fonction S est donc du 2è ordre par rapport à n et $\varkappa$ alors que la fonction que nous utilisons est du premier ordre. La détermination des valeurs de n et $\varkappa$ rendant S minimal est donc plus facile et plus précise par notre méthode.

2°) Rusch, Koehler et Lagowski (18) font la recherche du minimum de S en linéarisant S c'est-à-dire en faisant un développement de S au voisinage de la valeur approchée n_o et $\varkappa_o$.

Or la fonction S est fortement non linéaire. La linéarisation peut donc conduire dans certains cas à un minimum relatif et non pas au minimum absolu de S ce qui conduit à une valeur de n et $\varkappa$ fausse et cela de manière imprévisible. La méthode que nous avons exposée conduit avec certitude au minimum absolu de la fonction S. Nous avons pu constater que dans tous les cas les erreurs sur n et $\varkappa$ dues au calcul étaient tout à fait négligeables devant les erreurs expérimentales : erreur sur l'angle d'incidence θ_1 et sur le facteur de réflexion R. Par la suite, nous ne considérerons plus que ces dernières.

En résumé, le calcul nous permet d'obtenir une valeur moyenne de n et de $\varkappa$ compatible avec l'ensemble des expériences. Si l'une des mesures est entachée d'une très grosse erreur, le résultat est certainement meilleur en l'éliminant du calcul. Il est en général assez facile d'éliminer un spectre aberrant. On peut par exemple utiliser le procédé systématique suivant, malheureusement un peu long en temps de calcul; si l'on dispose de N mesures, on fait successivement N calculs chacun avec $N-1$ mesures, la $N^{ième}$ étant éliminée. S'il n'y a pas de mesure aberrante, les N résultats concordent, sinon on repère immédiatement les valeurs s'écartant beaucoup de la valeur moyenne. Nous allons maintenant étudier les principales causes d'erreur dans la détermination de n et de $\varkappa$.

II.4.3 - Etude des erreurs. Choix des conditions optimales

Les incertitudes sur les valeurs des indices n et $\varkappa$ proviennent des erreurs de mesure sur l'angle d'incidence θ_1 et du facteur de réflexion R .

Nous avons en moyenne une incertitude sur R égale à 0,02 et sur θ_1 égale à 30". L'erreur ΔR est toujours prépondérante dans nos mesures. Nous avons calculé qu'une incertitude $\Delta\theta = 1'$ entraîne des erreurs relatives sur n et $\varkappa$ inférieures à un millième pour $\varkappa \geqslant 10^{-4}$.

C'est pourquoi dans notre étude des erreurs et de l'optimisation des conditions expérimentales nous ne considérerons que les erreurs dues à l'incertitude ΔR . Les erreurs correspondantes Δn et $\Delta\varkappa$ vont dépendre d'un certain nombre de facteurs qui sont :

- l'angle d'incidence
- l'indice du premier milieu
- le nombre de valeurs d'angles d'incidence
- la polarisation de la lumière.

Pour l'indice d'absorption $\varkappa$, c'est l'erreur relative $\Delta\varkappa / \varkappa$ qui est significative et que nous étudions. L'étude des erreurs Δn et $\Delta\varkappa / \varkappa$ va nous permettre ensuite de déterminer les conditions expérimentales les meilleures, suivant les valeurs des indices n et $\varkappa$.

- Choix des angles d'incidence optimaux.

Etant donnés deux angles d'incidence θ_1 et θ_1' compris entre 0 et $\pi/2$ et les mesures correspondantes R_1 et R_2 du facteur de réflexion entachées d'une erreur ΔR, nous avons déterminé la valeur du couple (θ_1, θ_1') conduisant au minimum d'erreur soit sur n soit sur $\varkappa$. Fahrenfort et Visser (11) ont déjà étudié le choix des angles d'incidence mais ils se sont limités au cas où la différence des angles est constante (5° et 10°), ce qui donne lieu à un calcul beaucoup plus facile.

Nous désignons toujours par θ_1 l'angle tel que $\sin \theta_1 = n$. Nous prenons ΔR égal à 0,02 car cela correspond à nos conditions expérimentales. La figure 21a montre la variation des différences $\theta_1 - \theta_1$ et $\theta_1' - \theta_1$ permettant de minimiser l'erreur sur n en fonction du coefficient d'absorption, pour différentes valeurs de n et une lumière polarisée perpendiculairement. La figure 21b est l'analogue dans le cas où l'on veut minimiser l'erreur sur $\varkappa$.

Nous pouvons constater :

- que les angles θ_1 et θ_1' sont toujours de part et d'autre de θ_1,
- qu'ils sont sensiblement les mêmes dans l'optimisation des valeurs de n ou des valeurs de $\varkappa$,
- que leur position par rapport à θ_1 varie très peu avec l'indice n.

(la zone hachurée montre la zone de variation des différences $\theta_1 - \theta_1$ et $\theta_1' - \theta_1$ pour n variant de 0,3 à 0,9).

Comme nous l'avions prévu les angles optimaux sont très rapprochés pour les absorptions faibles et beaucoup plus éloignés pour les absorptions fortes.

$$\theta_1 - \theta_1' \simeq 20' \quad \text{pour} \quad \varkappa = 10^{-4}$$

$$\theta_1 - \theta_1' \gtrsim 20° \quad \text{pour} \quad \varkappa = 0,1$$

Il est de plus intéressant de noter que $\theta_1 - \theta_1'$ est toujours supérieur à l'erreur $\Delta\theta$ de nos mesures. Tant que l'absorption n'est pas très faible l'erreur sur la mesure des facteurs de réflexion est nettement prédominante.

Fig. 21a

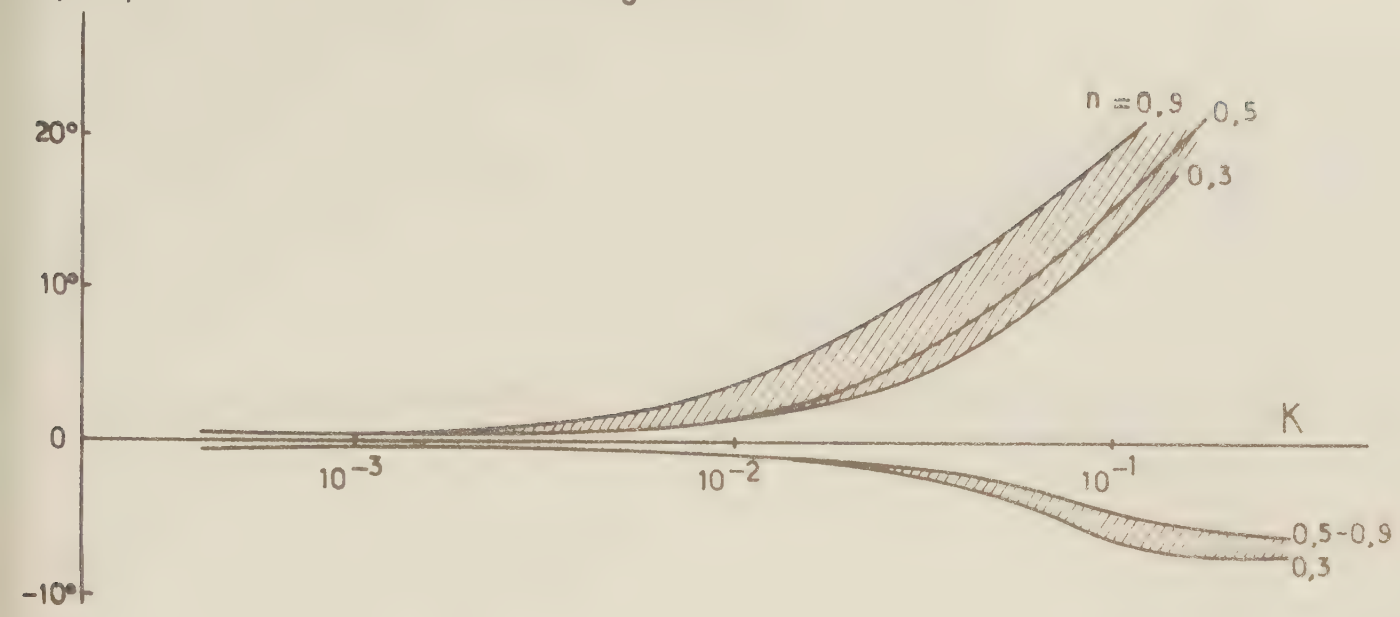
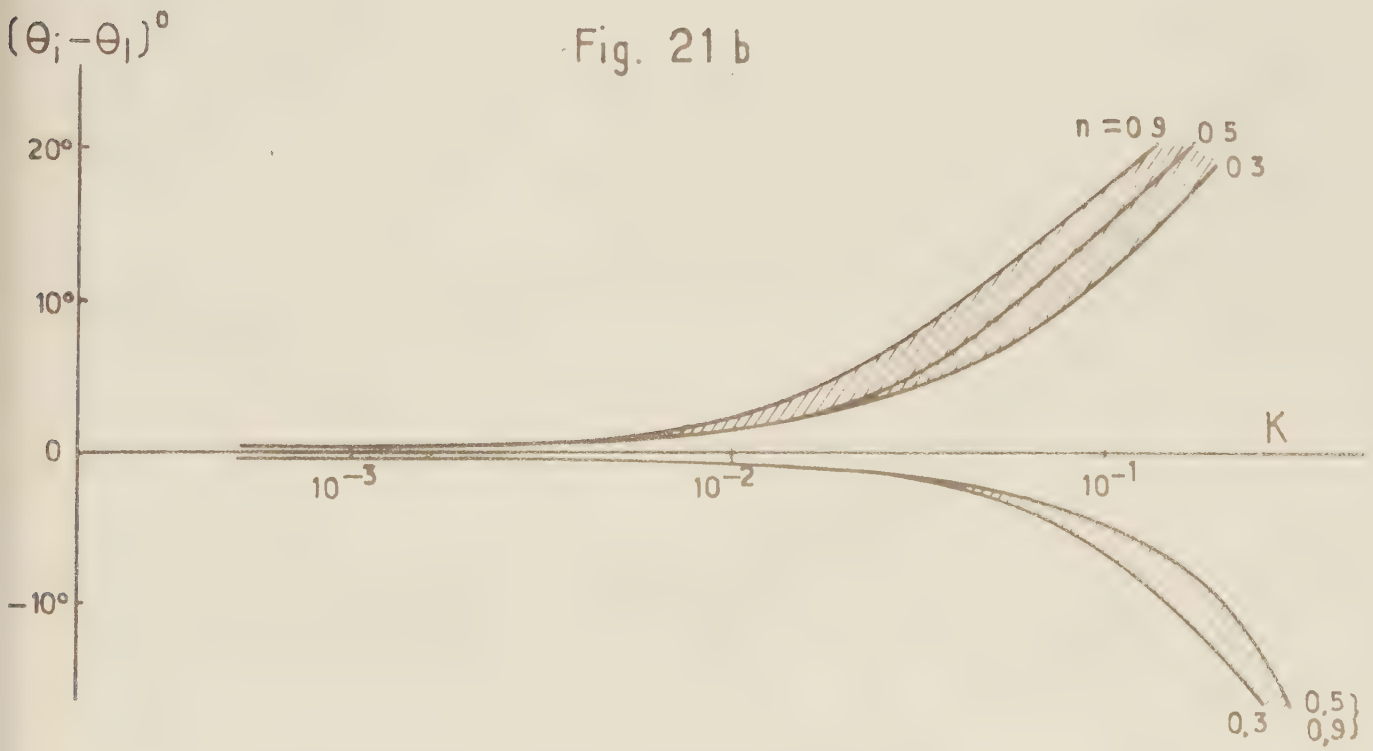


Fig. 21 b



Méthode RTA en lumière polarisée ⊥ :

Variation en fonction de l'absorption et, pour différentes valeurs de n, de la position des angles d'incidence θ_1 et θ'_1

a: rendant minimale l'erreur sur n.

b: rendant minimale l'erreur sur K.

Fig. 22 a

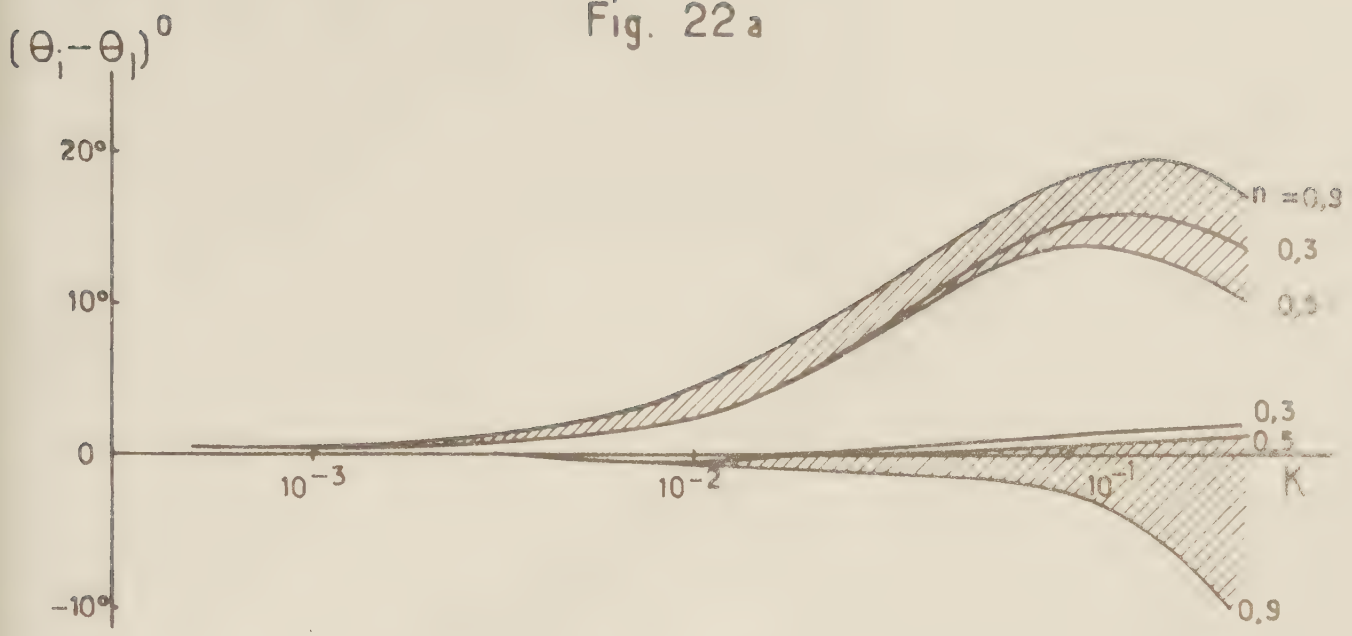
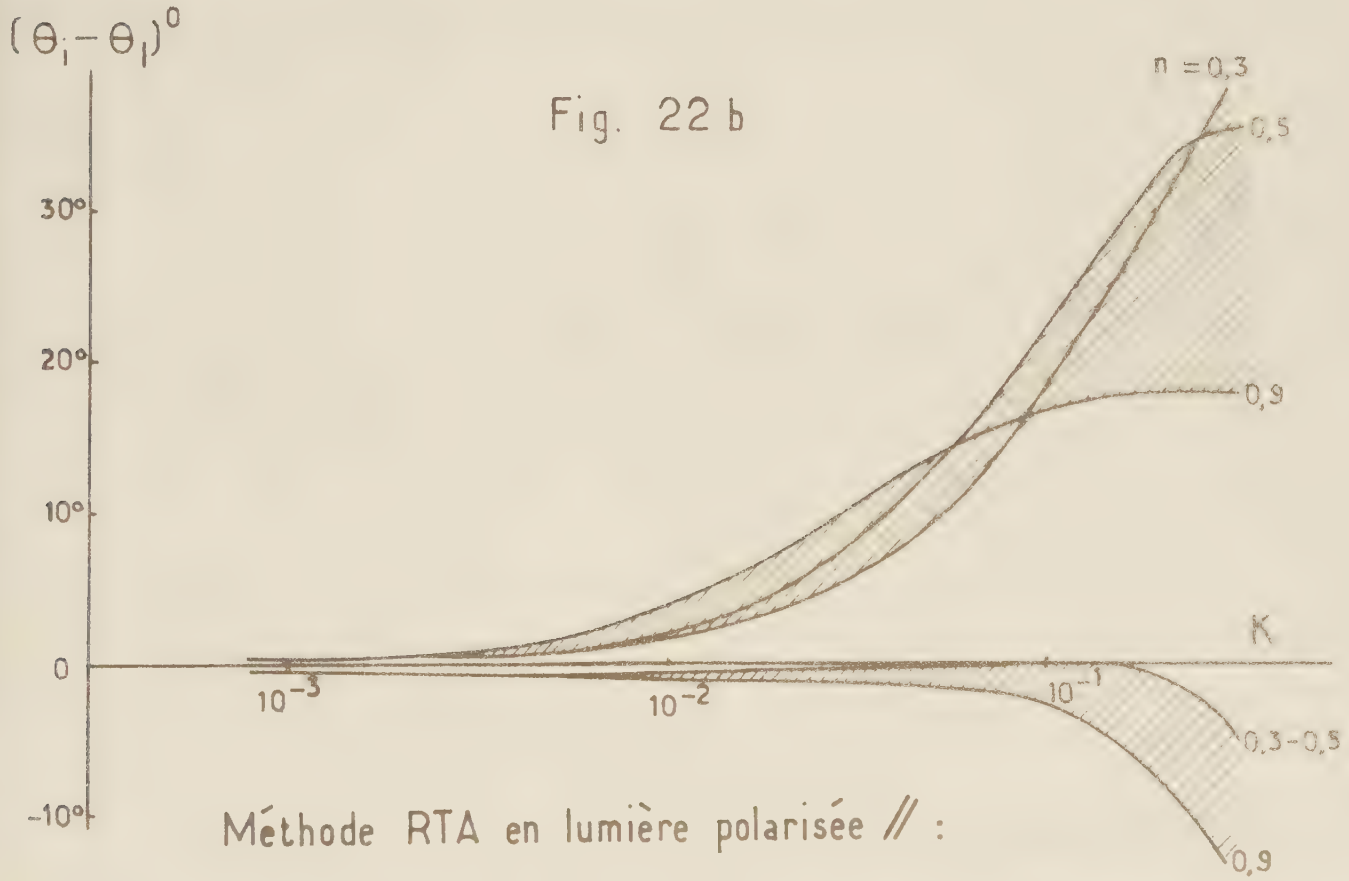


Fig. 22 b



Méthode RTA en lumière polarisée // :

Variation en fonction de l'absorption et, pour différentes valeurs de n, de la position des angles d'incidence θ_1 et θ_1'

a : rendant minimale l'erreur sur n.

b : rendant minimale l'erreur sur K.

Fig. 23 a

Erreur Δn

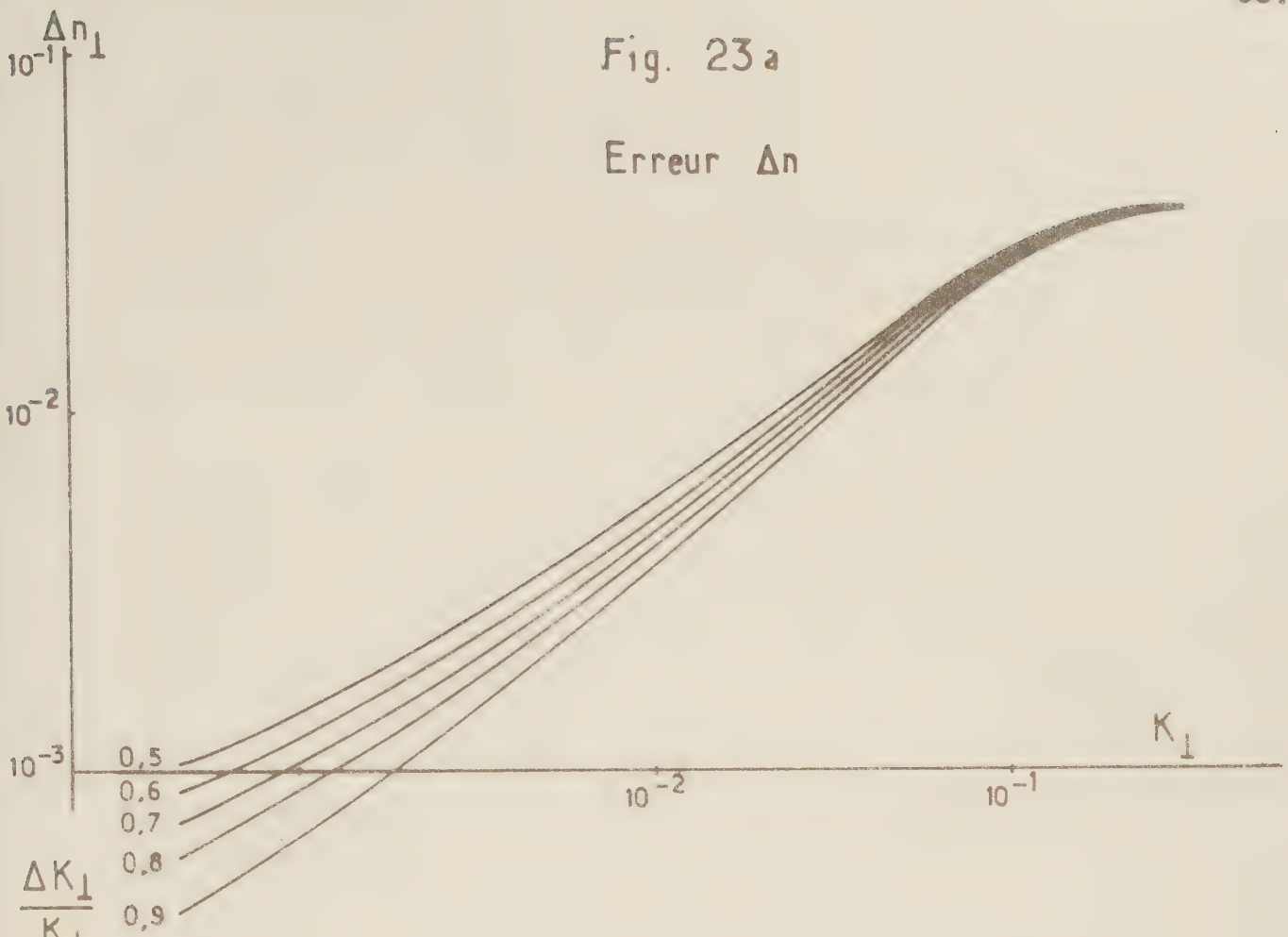
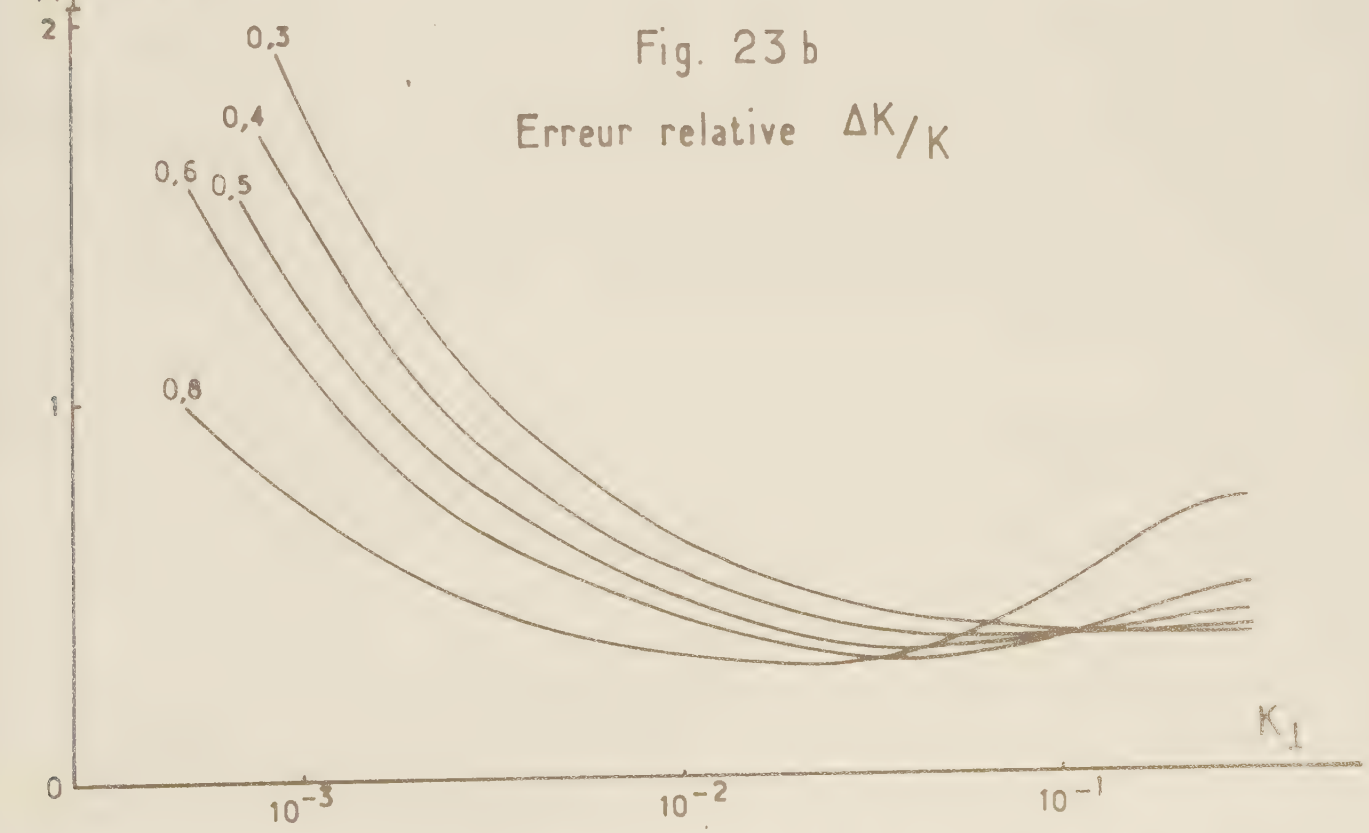


Fig. 23 b

Erreur relative $\Delta K/K$



Incertitude sur les indices n et K en fonction de K
et pour diverses valeurs de n. $\Delta R = 0{,}02$ (lumière polarisée $\perp$)

La même étude des angles optimaux a été faite en polarisation parallèle (fig. 22a et fig. 22b).

Ces angles sont un peu différents de ceux obtenus en lumière polarisée perpendiculairement; en particulier, pour les petites valeurs de n l'un des angles reste toujours voisin de θ_1 par suite, probablement, de l'existence de l'angle de Brewster.

Erreurs correspondantes sur les indices n et $\varkappa$.

Les angles θ_1 et θ_1' sont tels que l'erreur Δn ou $\Delta\varkappa / \varkappa$ soit minimale pour des valeurs données n et $\varkappa$. Mais Δn et $\Delta\varkappa / \varkappa$ varient avec n et $\varkappa$.

La figure 23a montre la variation de $\Delta n_\perp$ (erreur en polarisation perpendiculaire) en fonction de $\varkappa$ pour différentes valeurs de n et la figure 23b est l'analogue pour $\Delta\varkappa / \varkappa_\perp$.

Il faut d'abord remarquer que l'indice de réfraction est toujours connu avec une meilleure précision que l'indice d'absorption, mais les variations d'indices de réfraction ne sont pas connues avec beaucoup plus de précision que l'indice $\varkappa$. La comparaison des courbes d'erreur pour les différentes valeurs de n montre qu'il est meilleur de prendre un indice n grand (c'est-à-dire l'indice du premier milieu assez faible) pour $\varkappa < 5.10^{-2}$ et un indice n petit pour $\varkappa > 5.10^{-2}$.

Les figures 24a et 24b montrent les variations des erreurs $\Delta n_{//}$ et $\Delta\varkappa / \varkappa_{//}$ en fonction de $\varkappa$ pour différentes valeurs de l'indice de réfraction. Nous constatons d'abord que $\Delta n_{//}$ est très peu sensible à n , par contre l'erreur sur l'indice d'absorption est toujours beaucoup plus faible pour les petites valeurs de n que pour les grandes valeurs (d'au moins un facteur 2 entre $n = 0,5$ et $n = 0,9$). D'autre part, il est très important de remarquer que pour $n = 0,3$, $\Delta\varkappa / \varkappa_{//}$ ne varie pratiquement pas avec $\varkappa$.

Il est de plus très intéressant de comparer les figures 23a et 24a d'une part et 23b et 24b d'autre part pour en déduire l'influence de

Fig. 24 a

Erreur Δn

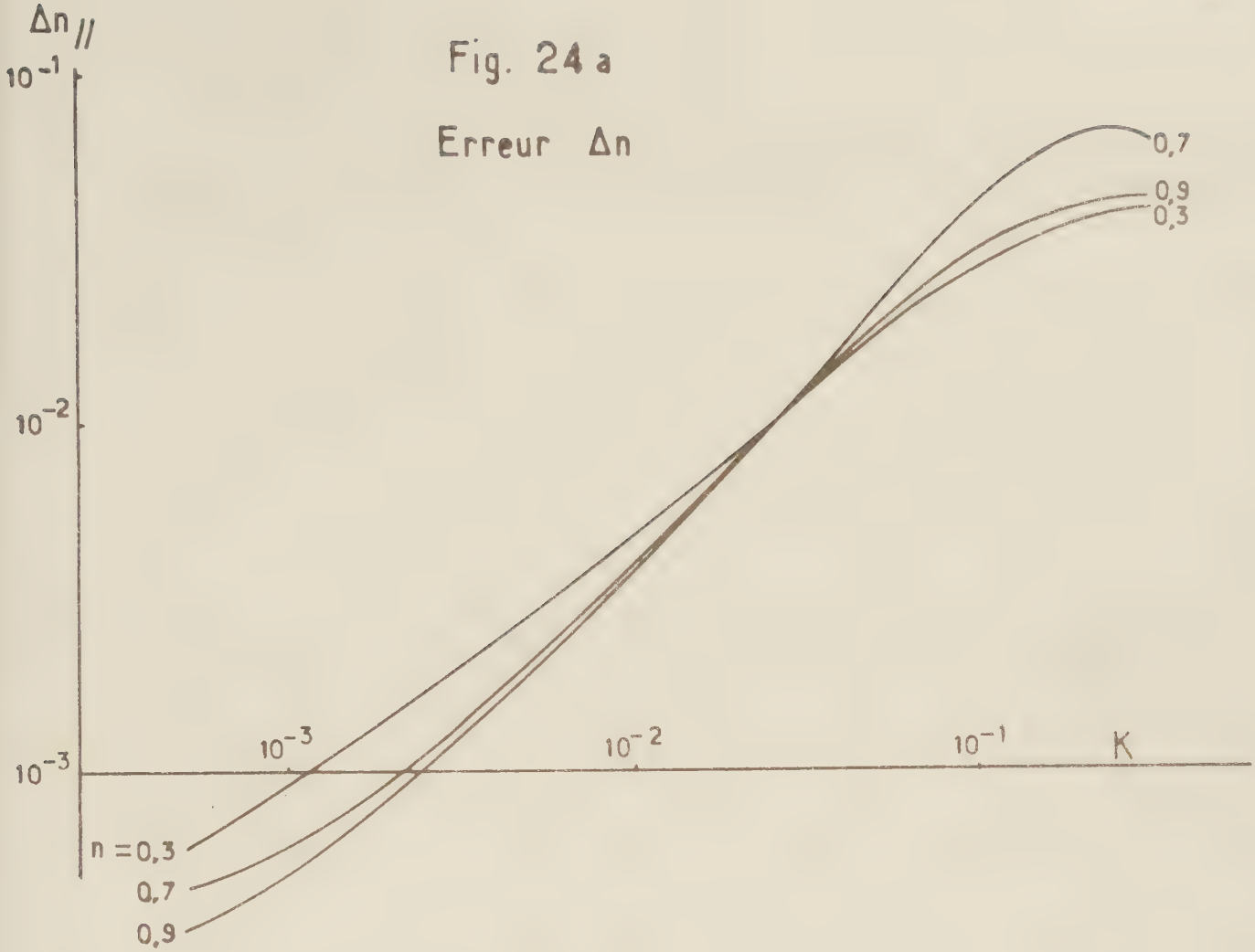
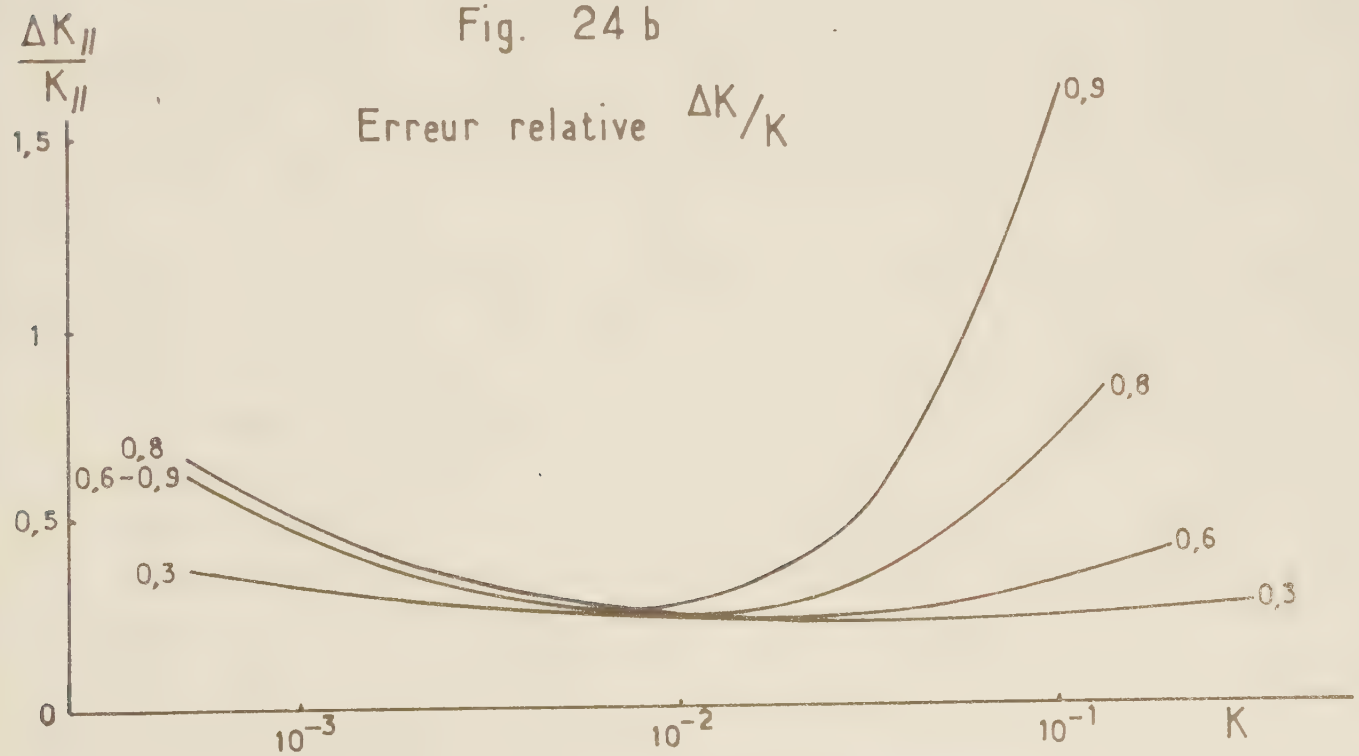


Fig. 24 b

Erreur relative $\Delta K/K$



Incertitude sur les indices n et K en fonction de K
et pour diverses valeurs de n. $\Delta R = 0,02$ (lumière polarisée //)

la polarisation de la lumière sur les erreurs des indices n et $\varkappa$. On constate d'abord que tant que $\varkappa$ est inférieur à 3.10^{-2}, les erreurs $\Delta n_{//}$ et $\Delta\varkappa / \varkappa_{//}$ sont toujours inférieures aux erreurs $\Delta n_{\perp}$ et $\Delta\varkappa / \varkappa_{\perp}$.

Pour $n = 0,9$ $\Delta n_{//}$ et $\Delta\varkappa / \varkappa_{//}$ ne sont que légèrement inférieurs à $\Delta n_{\perp}$ et $\Delta\varkappa / \varkappa_{\perp}$.

$$n = 0,5 \qquad \Delta n_{//} \simeq \frac{1}{3} \Delta n_{\perp} \quad \text{pour} \quad \varkappa = 10^{-3}$$

$$\Delta\varkappa_{//} \simeq \frac{1}{8} \Delta\varkappa_{\perp} \quad \text{pour} \quad \varkappa = 10^{-3}$$

Lorsque $\varkappa$ est supérieur à 3.10^{-2}, les erreurs $\Delta n_{//}$ deviennent du même ordre de grandeur que les erreurs $\Delta n_{\perp}$ et même légèrement supérieures pour $n = 0,9$. Les erreurs $\Delta\varkappa / \varkappa_{//}$ restent toujours inférieures à $\Delta\varkappa / \varkappa_{\perp}$ pour les petites valeurs de l'indice de réfraction, (environ d'un facteur 4 pour $\varkappa = 0,1$ et $n = 0,5$) mais deviennent beaucoup plus grandes pour les grandes valeurs de n.

Lorsque $\varkappa$ est très grand ($> 0,1$), l'indice n a de grandes variations en fonction de la longueur d'onde. Si l'on peut choisir l'indice du premier milieu assez grand pour que n reste toujours faible ($< 0,7$), il est meilleur d'utiliser de la lumière polarisée parallèlement. Sinon, la polarisation perpendiculaire est préférable.

Enfin, l'étude détaillée du calcul de l'optimum nous a permis de constater que si l'absorption est très faible ($\varkappa < 10^{-3}$) les minimums sont très "aigus", c'est-à-dire qu'une variation faible des angles au voisinage des valeurs optimales θ_1 et θ'_1, surtout dans le sens qui tend à diminuer la différence, provoque une augmentation très rapide des erreurs Δn et $\Delta\varkappa$, alors que si l'absorption est très grande, les minimums sont très "aplatis". En pratique, il sera donc très difficile d'obtenir les conditions optimales lorsque l'absorption est très faible et l'on aura même intérêt à prendre des valeurs d'angles θ_1 et θ'_1 légèrement plus distantes de θ_1 que les valeurs données par la figure 21; par contre, pour les grandes absorptions, les précisions sur n et sur $\varkappa$ seront très voisines des valeurs minimales Δn et $\Delta\varkappa$ données par la figure 22.

Fig. 25 a

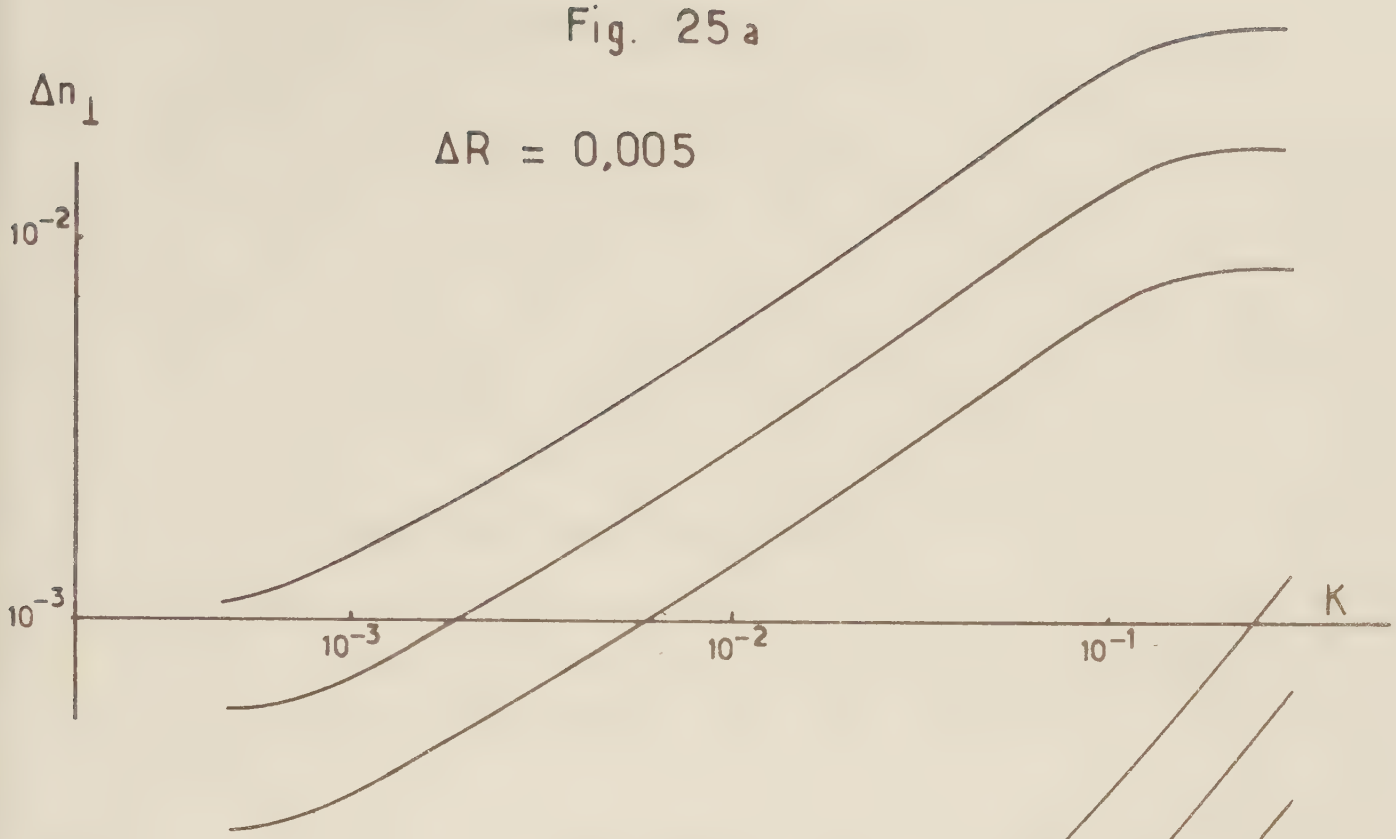
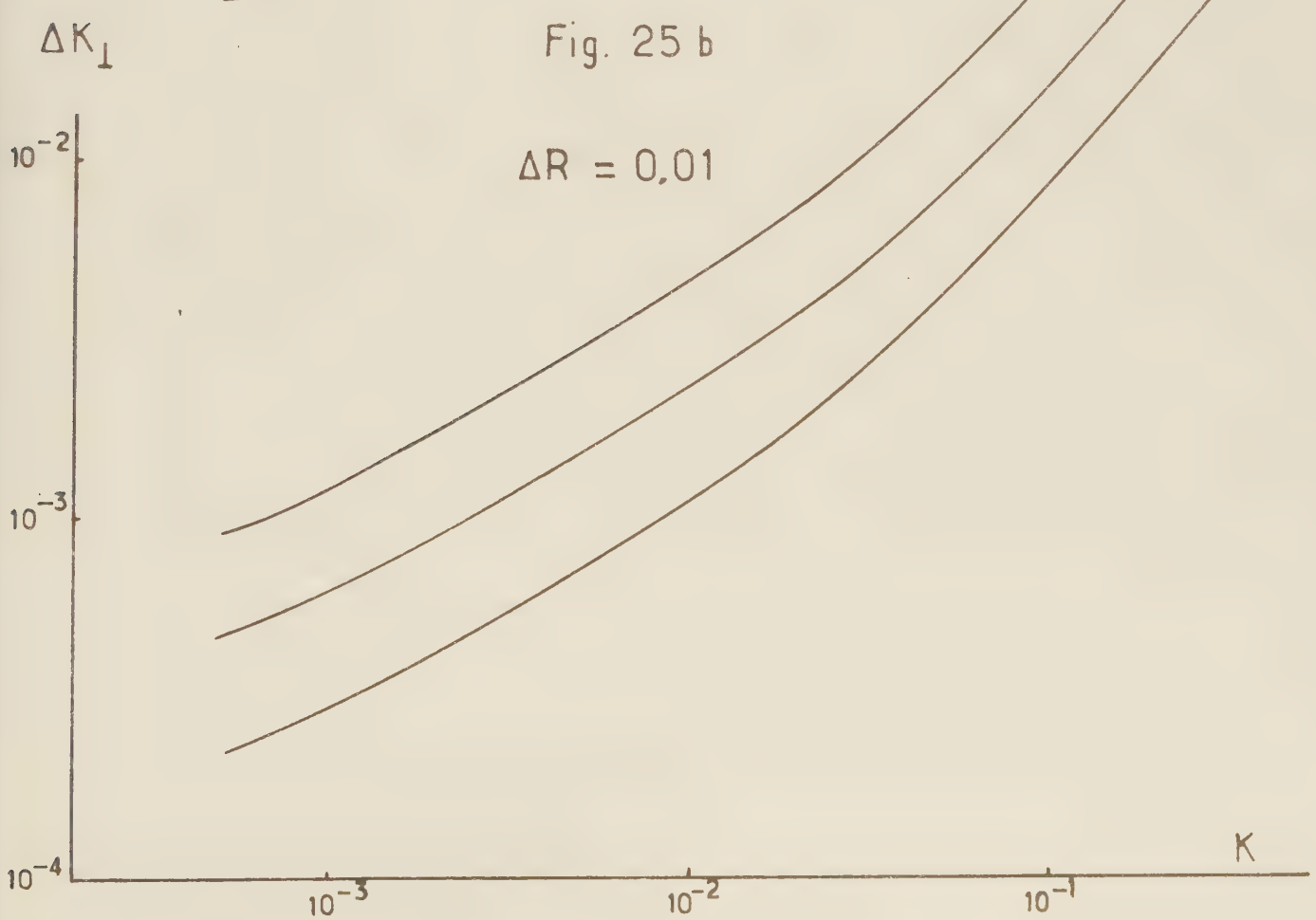


Fig. 25 b



Variations de l'incertitude Δn et ΔK avec K pour $n = 0{,}5$
(lumière polarisée $\perp$)

- Variation des erreurs Δn et $\Delta \varkappa$ avec ΔR.

Les figures 25a et 25b montrent pour $n = 0,5$ et trois valeurs de ΔR les variations respectives de $\Delta n_\perp$ et $\Delta \varkappa_\perp$ avec $\varkappa$. Nous pouvons constater que les erreurs $\Delta n_\perp$ et $\Delta \varkappa_\perp$ varient linéairement avec ΔR : $\Delta n_\perp$ et $\Delta \varkappa / \varkappa_\perp$ sont approximativement multipliés par 2 quand on double ΔR. Ce résultat n'est pas étonnant et la plupart des efforts d'amélioration de l'appareil de mesure devra aboutir à une meilleure précision sur le facteur de réflexion.

- Choix du nombre d'angles d'incidence.

Nous nous sommes évidemment demandé si l'augmentation du nombre des angles d'incidence pour lesquels on fait des mesures améliorerait la précision des résultats. Il est bien entendu que n et $\varkappa$ sont fixés.

Nous avons donc déterminé pour 3 angles, les valeurs θ_1, θ_1' et θ_1'' minimisant les erreurs sur n et sur $\varkappa$. Nous avons constaté que deux des angles sont pratiquement les mêmes que les angles θ_1 et θ_1' déterminés précédemment et que la position du troisième est assez indéterminée. D'autre part les erreurs $\Delta n_\perp$ et $\Delta \varkappa_\perp$ obtenues avec 3 angles sont pratiquement les mêmes que lorsqu'on n'utilise que 2 angles. En conclusion, augmenter le nombre d'angles d'incidence n'améliore pas la précision des résultats (pour un n et $\varkappa$ donnés). Il n'empêche que lorsque nous voudrons étudier une bande d'absorption, nous serons amenée à faire des mesures pour un plus grand nombre d'angles d'incidence car, l'indice d'absorption variant avec la longueur d'onde, les angles optimaux ne sont pas les mêmes d'un point à l'autre de la bande.

II.4.4 - Conclusion sur le choix du paramètre.

Cette étude théorique des erreurs sur les valeurs calculées des indices n et $\varkappa$ n'a fait que confirmer et préciser les résultats intuitifs que nous obtenions en examinant les courbes de variation

de R en fonction de l'angle d'incidence.

Nous avons montré que, pour chaque valeur de n et de $\varkappa$, il existe deux angles optimaux donnés par les figures 21 et 24. Nous pouvons résumer ainsi nos résultats sur les meilleures conditions de mesures pour la méthode R.T.A.

Absorption faible : - indice relatif n le plus petit possible donc indice du premier milieu le plus grand possible,
- angles d'incidence voisins de l'angle limite, donc nécessité d'avoir une très bonne précision sur les mesures d'angles,
- polarisation parallèle de la lumière incidente.

Absorption forte : - indice relatif n faible donc indice du premier milieu grand,
- angles d'incidence très distants l'un de l'autre,
- polarisation parallèle si n reste faible en tous les points de la bande d'absorption,
- polarisation perpendiculaire si n devient grand.

II.5 - Comparaison des méthodes entre elles - Conclusion.

Nous nous proposons de comparer les méthodes de détermination de n et $\varkappa$ entre elles dans le but de donner les limites d'utilisation de chacune d'elles. Il faut évidemment séparer le cas où l'absorption est faible de celui où elle est forte.

Absorption faible :

Nous comparons 2 méthodes de détermination de l'indice de réfraction
- la méthode du Réfractomètre d'Abbe,
- la méthode R.T.A.

et deux méthodes de détermination de l'indice d'absorption :
- la méthode par absorption,
- la méthode R.T.A.

Reportons nous aux figures 12 et 13 pour la méthode du réfractomètre d'Abbe et 23a et 24a pour la méthode R.T.A.

Nous pouvons comparer les erreurs Δn sur l'indice n pour $\varkappa = 10^{-3}$.

- méthode du réfractomètre d'Abbe par réflexion $\Delta n \simeq 0{,}5.10^{-3}$
- méthode du réfractomètre d'Abbe par transmission $\Delta n \simeq 5.10^{-2}$
- méthode R.T.A. avec erreur $\Delta R = 0{,}02$ $\Delta n_{//} \simeq 0{,}5.10^{-3}$

Si la méthode du réfractomètre d'Abbe par réflexion se montre plus précise que la méthode R.T.A. dans la détermination de l'indice de réfraction, pour les valeurs de l'absorption inférieure à 10^{-3}, la méthode par transmission (seule praticable expérimentalement) est nettement moins bonne pour $\varkappa \gtrsim 10^{-4}$.

Intéressons nous maintenant à la détermination de l'indice d'absorption. Nous avons montré au chapitre II que, sauf dans le voisinage immédiat de l'angle limite, la méthode R.T.A. est équivalente à la méthode d'absorption tant que l'absorption est inférieure à $\varkappa = 10^{-2}$ et qu'elle se montre supérieure dans l'étude des bandes assez intenses pour lesquelles il serait nécessaire de prendre des épaisseurs très faibles.

Lorsque l'absorption devient très faible, on peut toujours augmenter la précision de la méthode d'absorption, pour la mesure de $\varkappa$, en augmentant l'épaisseur de la lame. Un tel procédé n'est évidemment pas réalisable en méthode R.T.A. mais on pourrait améliorer très nettement la précision sur $\varkappa$ en faisant plusieurs réflexions successives. La méthode par absorption est probablement meilleure pour les absorptions très faibles ($\varkappa < 10^{-4}$), mais la méthode R.T.A. permet d'obtenir des résultats lorsque la méthode par absorption n'est plus réalisable $\varkappa > 5.10^{-2}$. La précision en méthode R.T.A. pour $\varkappa = 10^{-3}$ et $n = 0{,}5$ est $\Delta\varkappa / \varkappa = 0{,}3$ pour $\Delta R = 0{,}02$ et elle peut être améliorée en diminuant ΔR . De plus, la méthode R.T.A. présente évidemment l'avantage de fournir à la fois les indices de réfraction et d'absorption.

Absorption forte :

La méthode usuelle de détermination de l'indice d'absorption est alors la méthode de réflexion normale. Le simple examen de la figure 5 nous montre que jusqu'à $\varkappa = 0,1$, le facteur de réflexion R ne varie pratiquement pas avec $\varkappa$, une variation notable n'est observée qu'à partir de $\varkappa = 0,4$. Pour ces valeurs de l'absorption, la méthode R.T.A. n'est peut être pas très précise dans nos conditions expérimentales ($\Delta\varkappa / \varkappa = 0,2$ pour $n = 0,3$ et $\Delta R \doteq 0,02$) mais elle fournit certainement un ordre de grandeur de $\varkappa$. Donc jusqu'à des absorptions telles que $\varkappa = 0,4$, elle est certainement préférable à la méthode de réflexion normale.

Il est remarquable de constater que cette méthode de réflexion totale atténuée, si ingénieuse à beaucoup d'égards, a donné lieu à de très nombreuses études théoriques mais a finalement rencontré assez peu de succès auprès des expérimentateurs. L'étude précédente nous conduit à penser que la cause principale en est la nécessité d'un choix critique des conditions expérimentales; un choix mal fait peut conduire à des résultats aberrants sans que l'aspect des spectres obtenus ne prévienne que les conditions étaient mauvaises. Le long calcul d'erreur, décrit ci-dessus, se montrait indispensable avant de passer à l'application pratique que nous allons exposer dans le dernier chapitre.

CHAPITRE III

M E S U R E S

- I - Introduction.

Au chapitre précédent, nous avons déterminé théoriquement les conditions de validité de deux méthodes de mesure des indices de réfraction et d'absorption. Nous nous proposons maintenant d'en vérifier les résultats par l'expérience et, plus généralement, de mesurer les constantes optiques de substances présentant des bandes d'intensités variables, dans un assez grand domaine de fréquences, en choisissant, pour chaque domaine, la méthode la mieux appropriée.

Disposant d'un spectrographe, simple faisceau, avec prisme en fluorure de lithium (112 C Perkin-Elmer), le domaine de longueur d'onde utilisable se situe entre le visible et 5 μ . Nous avons également effectué des mesures au delà de 5 μ sur un double faisceau à prisme de fluorine.

A l'intérieur des bandes d'absorption, nous faisons les mesures par R.T.A. ($\varkappa > 10^{-4}$).

En dehors des bandes d'absorption et pour les longueurs d'onde comprises entre le visible et 3 μ , nous utilisons la méthode du réfractomètre d'Abbe. Au delà de 3 μ , les bandes de vapeur d'eau sont très intenses et sont pratiquement impossibles à éliminer avec un spectrographe à simple faisceau comme celui dont nous disposons. C'est pourquoi nous avons fait alors des mesures par interférences; nous n'en donnerons que les résultats, car ce procédé a déjà été décrit (1,2) et nous n'y apportons rien de nouveau. Nous avons donc été obligée, pour appliquer la méthode R.T.A. de sélectionner des corps possédant une bande d'absorption vers 3 μ . Les vibrations de valence C-H se situent dans cette région. Pour expérimenter les

Fig. 26a

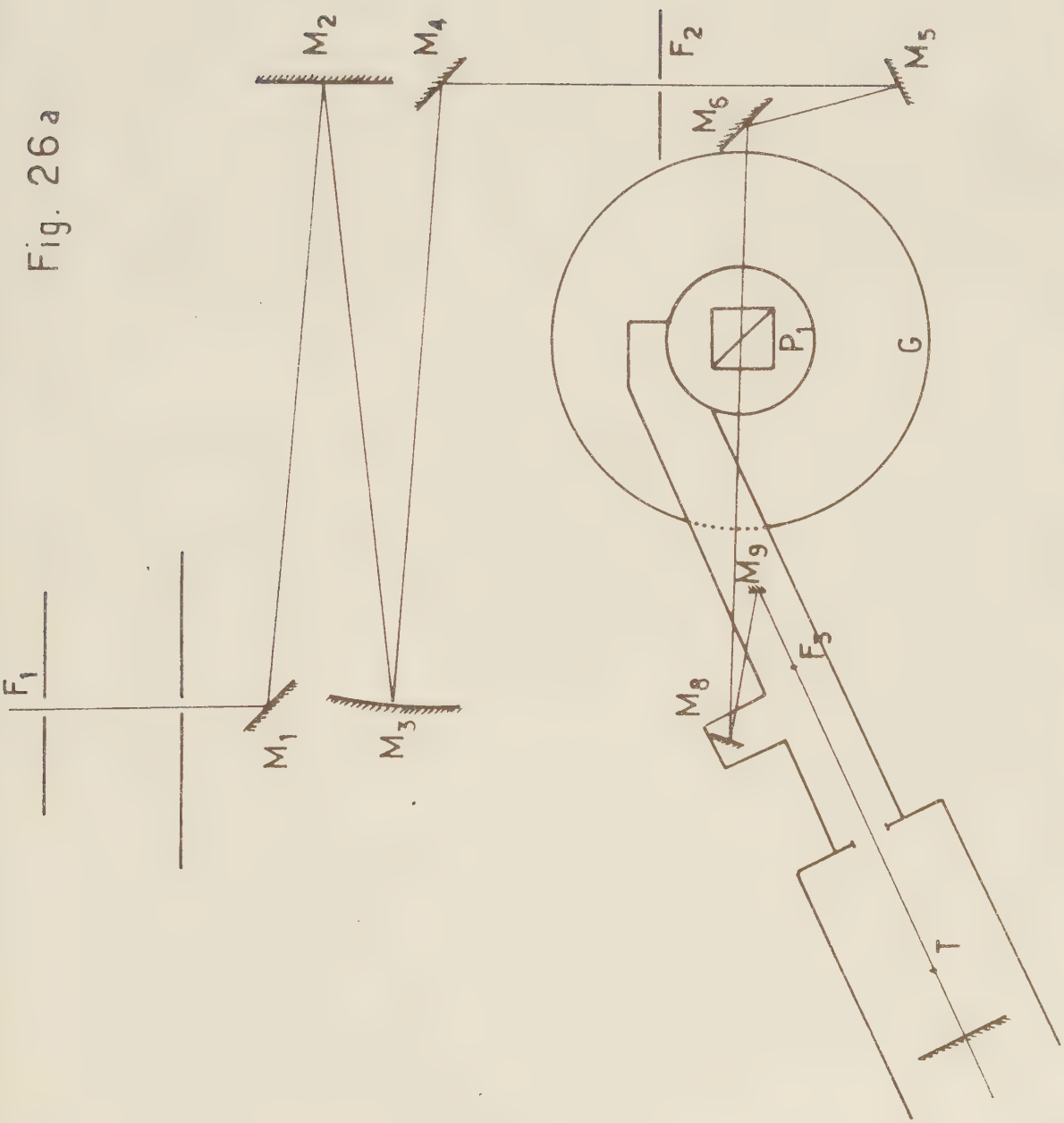


Schéma de l'appareil de mesure : Réfractomètre d'Abbe.

diverses possibilités de ces mesures, nous avons choisi des liquides organiques possédant des bandes d'intensités différentes : fortes pour l'octane, l'isooctane, le cyclohexane, l'hexane, le cyclohexanol, le p-dioxane et l'éthynylbenzène, assez faible pour le chloroforme. Tous ces corps sauf l'éthynylbenzène et le chloroforme ont été étudiés avant la détermination des conditions expérimentales optimales, données dans le 2ème chapitre; c'est pourquoi, nous ne donnerons que les résultats des calculs de n et $\varkappa$. Par contre, une discussion sera faite pour la détermination des indices de l'éthynylbenzène et du chloroforme en fonction des angles d'incidence choisis et de la polarisation.

Les montages expérimentaux pour les mesures par le réfractomètre d'Abbe et par R.T.A. sont décrits ensemble, car ils correspondent à deux utilisations différentes du même appareil. Après l'étude des causes d'erreur, nous donnons les résultats de nos mesures.

- II - Description de l'appareil.

Les figures 26a et 26b nous montrent les schémas de l'appareil de mesure dans les deux méthodes d'application : réfractomètre d'Abbe (fig. 26a) et R.T.A. (fig. 26b). Ils ne diffèrent que par la cuve même de mesure et le miroir M_7 qui en est solidaire. L'appareil se compose d'un monochromateur, d'un récepteur et d'un système intermédiaire permettant de faire les mesures en lumière parallèle.

- Le monochromateur est celui d'un Perkin-Elmer 112 simple faisceau et double passage. Nous avons utilisé trois sortes de sources :
  - un globar émettant un rayonnement continu dans l'infrarouge, nous a permis d'enregistrer le spectre R.T.A.;
  - un laser à rubis possédant une raie très intense à 0,6438 μ a servi à faire les réglages;
  - une lampe à vapeur de mercure qui présente un grand nombre de raies d'émission dans le visible et le proche infrarouge nous a été utile pour les mesures à longueur d'onde fixe dans la méthode du réfractomètre d'Abbe.

Fig. 26 b

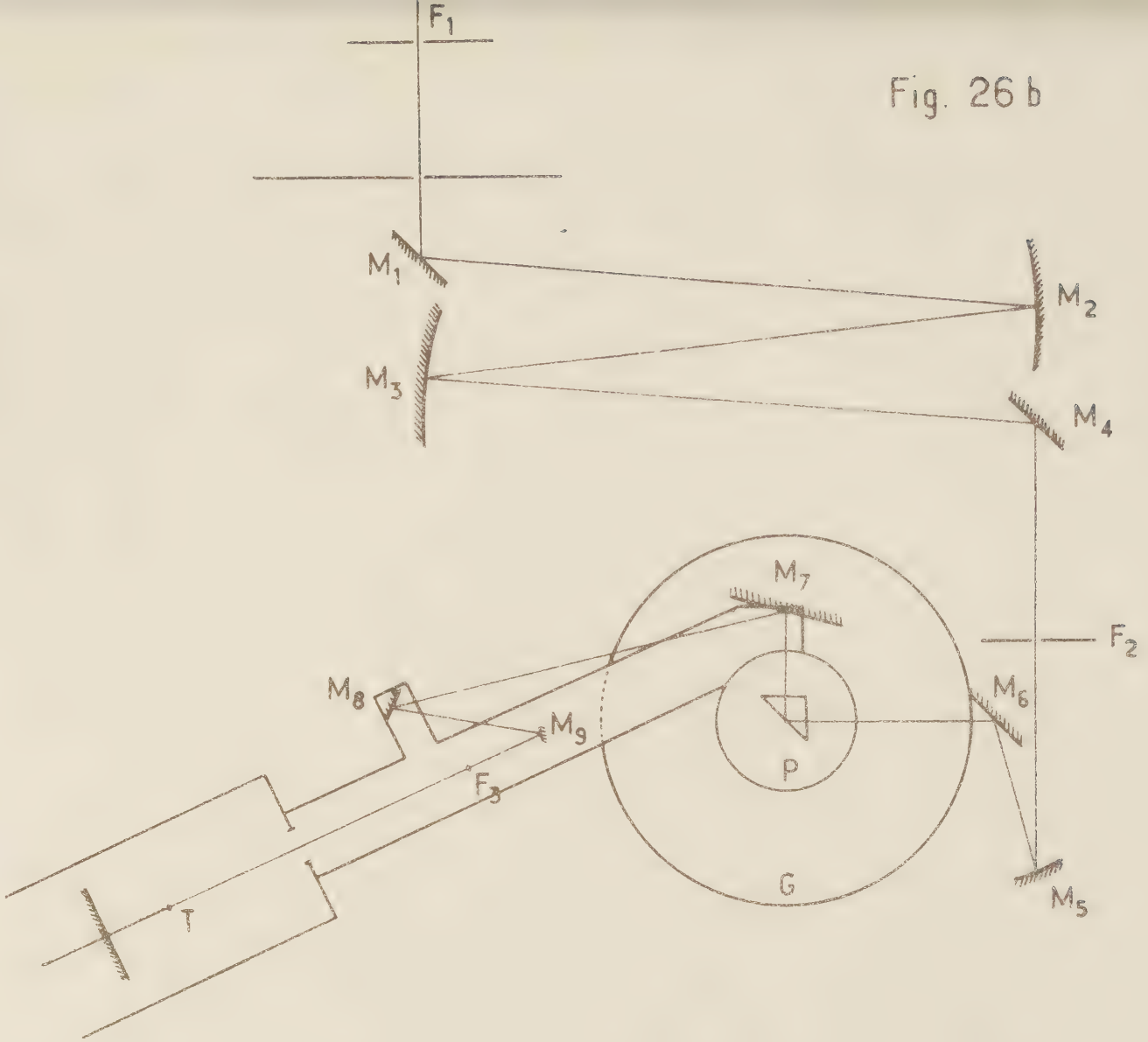


Schéma de l'appareil de mesure RTA

La fente d'entrée doit laisser passer une quantité d'énergie suffisante pour que les mesures soient possibles et pour cela ne peut être très fine. La largeur de fente spectrale de notre appareil est de 3,9 cm^{-1}, ce qui ne nous permettra pas de séparer des bandes trop proches l'une de l'autre. Le polariseur comporte cinq lames de sélenium travaillant sous incidence brewstérienne.

- Le système intermédiaire comprend tout d'abord un ensemble de miroirs plans ou concaves (M_1, M_2, M_3 et M_4) de grandissement 1, servant de transfert d'image (F_1 et F_2 conjugués), ensuite un système de miroirs M_5 et M_6 servant à obtenir un faisceau parallèle tombant sur la cuve posée sur une plate forme montée sur un cercle gradué G; enfin un ensemble de miroirs (M_7, M_8, M_9) donnant une image F_3 de la fente F_1 . Pour faire varier l'angle d'incidence, on fait tourner le cercle G dont la cuve est solidaire. La rotation du miroir M_7 ou de l'ensemble (M_8 M_9) permet ensuite d'obtenir l'image F_3 .

Le récepteur, identique à celui du spectromètre, est mis à la sortie, au foyer d'un miroir elliptique. Dans les expériences par réfractomètre d'Abbe, la cuve est en verre d'indice élevé (flint dans lequel SiO_2 est remplacé par CeO_2 et appelé VIR_2).La figure 27a nous en montre le schéma. La variation de l'indice n_1 du prisme en fonction de la longueur d'onde est donnée par la figure 28a. n est voisin de 1,95. Au chapitre précédent, nous avons vu que pour les mesures par transmission, l'épaisseur de la cuve doit être faible ($s \leqslant 250\ \mu$). Pour les expériences par la méthode R.T.A., nous avons construit une cuve à réflexion (fig. 27b). Le prisme P , rectangle isocèle, en trisulfure d'arsenic d'indice n_1 , forme la face de la cuve de haut indice. Le support constitue l'autre face et un joint en caoutchouc ou en téflon ferme les faces latérales. L'indice du trisulfure d'arsenic est voisin de 2,4, sa variation avec la longueur d'onde est donnée par la fig. 28b. Le miroir M_7 peut pivoter et est utilisé pour les mesures par réflexion. Les aberrations jusqu'au 3è ordre sont éliminées grâce aux deux montages en Z placés avant et après la plate forme.

Fig. 27 a

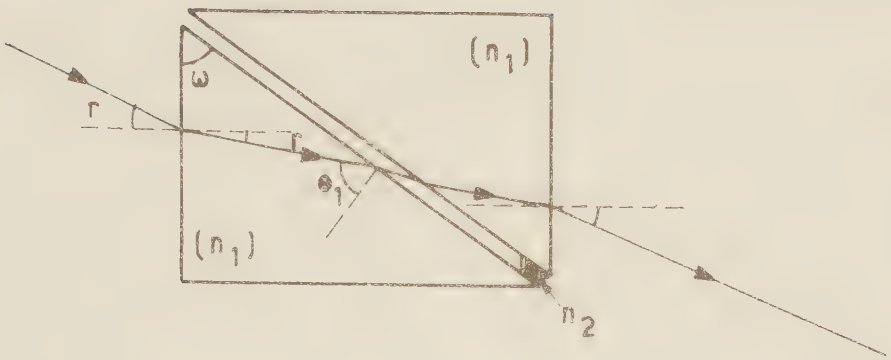


Fig. 27 b

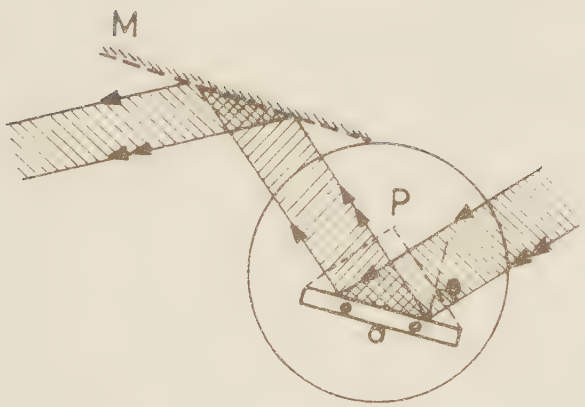


Schéma des cuves

a : Réfractomètre d'Abbe

b : RTA

- III - Etude des erreurs et choix des conditions expérimentales.

Nous avons déterminé au chapitre précédent les conditions expérimentales conduisant aux erreurs les plus faibles. Mais l'appareil dont nous disposons nous impose un certain nombre de contraintes nous empêchant, dans certains cas, de choisir les conditions les meilleures. C'est pourquoi nous reprenons rapidement l'étude des erreurs dans le cas particulier de notre montage expérimental.

Dans la méthode du Réfractomètre d'Abbe, la principale source d'erreur est celle systématique, faite quand on repère le point d'inflexion au lieu de l'angle limite. Nous avons vu au 2ème chapitre que les mesures par réflexion entraînaient une erreur un peu plus faible que les mesures par transmission, mais elles sont beaucoup plus difficiles à réaliser. Il est pratiquement impossible de suivre une variation de l'angle d'incidence. C'est pourquoi nous avons fait les mesures par transmission. D'autre part, les erreurs sont légèrement plus faibles en lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence mais cela entraîne une grande diminution de la luminosité et le point d'inflexion des courbes de transmission devient très difficile à repérer, aussi nos expériences par méthode du réfractomètre d'Abbe ont été faites en lumière naturelle. Enfin, si l'on connaît l'indice d'absorption et une valeur approchée de l'indice de réfraction (donnée par cette méthode) de la substance à étudier, il est possible de calculer les erreurs $\Delta n_{\perp}$ et $\Delta n_{//}$ et de déduire une valeur corrigée de l'indice de réfraction. Nous donnerons pour l'eau les résultats de cette utilisation de la méthode du réfractomètre d'Abbe.

En réflexion totale atténuée, il y a trois causes principales d'erreur que nous examinerons successivement.

- L'imperfection de la polarisation de la lumière incidente. - Nous avons mesuré le taux de polarisation du polariseur, il est supérieur à 99,7 % dans les conditions d'emploi, bien qu'il soit placé dans un pinceau légèrement convergent. Pour des raisons pratiques d'encombrement, nous n'avons pas pu mesurer la polarisation

de la lumière tombant sur la cuve, mais étant donnée la bonne qualité des miroirs utilisés dans notre montage, nous pensons que la lumière possède encore un très bon taux de polarisation et que ceci ne peut conduire à une erreur importante dans la détermination des indices n et $\varkappa$.

- La mesure de l'angle d'incidence.- On mesure avec une précision de 30" l'angle d'incidence sur le prisme. Il est donc nécessaire de connaître avec une précision comparable l'angle du prisme. La valeur précise de cet angle est : $44°59'02" \pm 10"$.

Une autre cause d'erreur dans la détermination de l'angle d'incidence sur la cuve est une légère absorption du prisme vers 3 μ . Nous avons évalué une limite supérieure de cette absorption, due à des impuretés dans le trisulfure d'arsenic, d'après les courbes de transmission données par le constructeur, et nous avons établi les formules corrigées du pouvoir réflecteur pour tenir compte de cette absorption. Nous ne donnerons pas le détail de ce calcul, mais nous avons pu montrer que l'indice d'absorption du prisme était inférieur à 10^{-4}, l'introduction de cette absorption n'a apporté aucune modification des résultats obtenus pour les corps que nous avons étudiés, probablement parce qu'ils sont très absorbants ($\varkappa > 10^{-2}$). Cela pouvait être important pour les corps d'absorption plus faible.

- La mesure de R : c'est ici que nous voyons la principale source d'incertitude. Nous avons évalué la précision sur R à $\Delta R = 0,02$. C'est cette valeur que nous avons prise au 2ème chapitre pour notre étude théorique des erreurs.

- IV - Résultats.

Nous allons d'abord donner les résultats de la méthode du réfractomètre d'Abbe avec correction pour la détermination de l'indice de réfraction de l'eau. Ensuite nous montrons l'étude des bandes d'absorption (détermination des indices n et $\varkappa$ en fonction de λ) pour un certain nombre de substances. Nous distinguerons deux séries

de résultats. La première (octane, isooctane, hexane, cyclohexane, cyclohexanol et p-dioxane) correspond à nos premiers essais d'utilisation de la réflexion totale atténuée. Les expériences ont été faites avant l'étude systématique des erreurs du 2ème chapitre : il ne faut donc pas s'attendre à une très grande précision sur n et $\varkappa$, et nous ne donnerons que les résultats sans étude particulière des incertitudes. La deuxième série se montre plus intéressante, puisque nous avons cherché à illustrer les résultats du deuxième chapitre. Pour cela nous avons choisi le chloroforme, parce qu'il présente une bande d'absorption assez faible, ce qui nous permet de mesurer les domaines de validité de la méthode R.T.A. et l'éthynylbenzène possédant une bande d'absorption très forte et dont l'étude était nécessaire à l'un des chercheurs de notre laboratoire.

IV.1 - Eau

Nous avons cherché à expliquer la différence systématique observée lors de la détermination de l'indice de l'eau entre 1 μ et 2,5 μ par la méthode du réfractomètre d'Abbe 3 (indice noté n_{2_A}) et par interférence 1,4 (indice noté n_{2_I}). L'eau présente une légère absorption dans ce domaine de longueurs d'onde; l'utilisation de la méthode du réfractomètre d'Abbe conduit donc à une erreur systématique Δn_2. Les valeurs de Δn_2 ont été calculées théoriquement connaissant l'absorption $\varkappa_2$ .5 . Les expériences ont été faites en lumière naturelle, aussi nous ne pouvons donner que des bornes pour Δn_2 : $\Delta n_{2//} \leqslant \Delta n_2 \leqslant \Delta n_{2\perp}$ ce qui entraîne un domaine de variation pour l'indice corrigé n_{2_C} (nous donnons dans le tableau I les valeurs extrêmes).

Tableau I

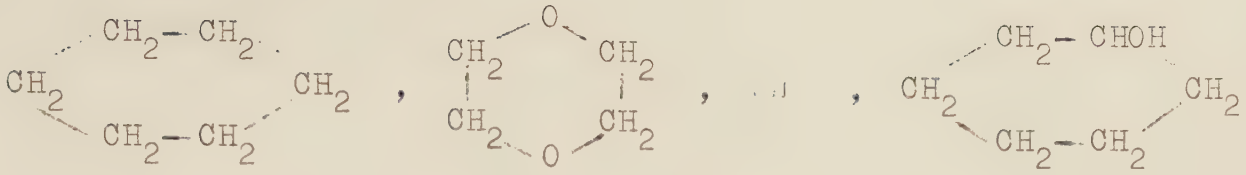
λ	1.00	1.5	2.00	2.4	2.5
n_{2_I}	1.330	1.327	1.315	1.290	1.270
n_{2_A}	1.325	1.315	1.293	1.270	1.235
$\varkappa_2$	0.35×10^{-5}	0.312×10^{-3}	0.143×10^{-2}	0.100×10^{-2}	0.201×10^{-2}
$\Delta n_{2\perp}$	-0.1×10^{-3}	-0.757×10^{-2}	0.346×10^{-1}	0.186×10^{-1}	-0.409×10^{-1}
$\Delta n_{2//}$	-0.6×10^{-4}	-0.519×10^{-2}	0.249×10^{-2}	0.126×10^{-1}	-0.284×10^{-1}
n_2	1.325	1.320	1.318	1.283	1.263
corrigé	1.325	1.322	1.328	1.289	1.276

Nous remarquons d'après ce tableau que les valeurs corrigées se montrent égales aux nombres déterminés par la méthode interférentielle, à l'incertitude expérimentale près. La différence systématique observée entre n_{2_I} et n_{2_A} s'explique entièrement par l'erreur qui entache les mesures par transmission dans la méthode du réfractomètre d'Abbe. Les calculs effectués au 2ème chapitre permettent de corriger les nombres obtenus expérimentalement quand le coefficient d'absorption est connu et qu'il n'est pas trop fort.

IV.2 - Etude des bandes de quelques liquides organiques.

Nous avons obtenu les valeurs de n et $\varkappa$ pour les 6 carbures suivants : octane, isooctane, hexane, cyclohexane, p-dioxane, cyclohexanol. Nous en rappelons les formules développées

dans l'ordre $CH_3(CH_2)_6CH_3$, $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$, $CH_3(CH_2)_4CH_3$



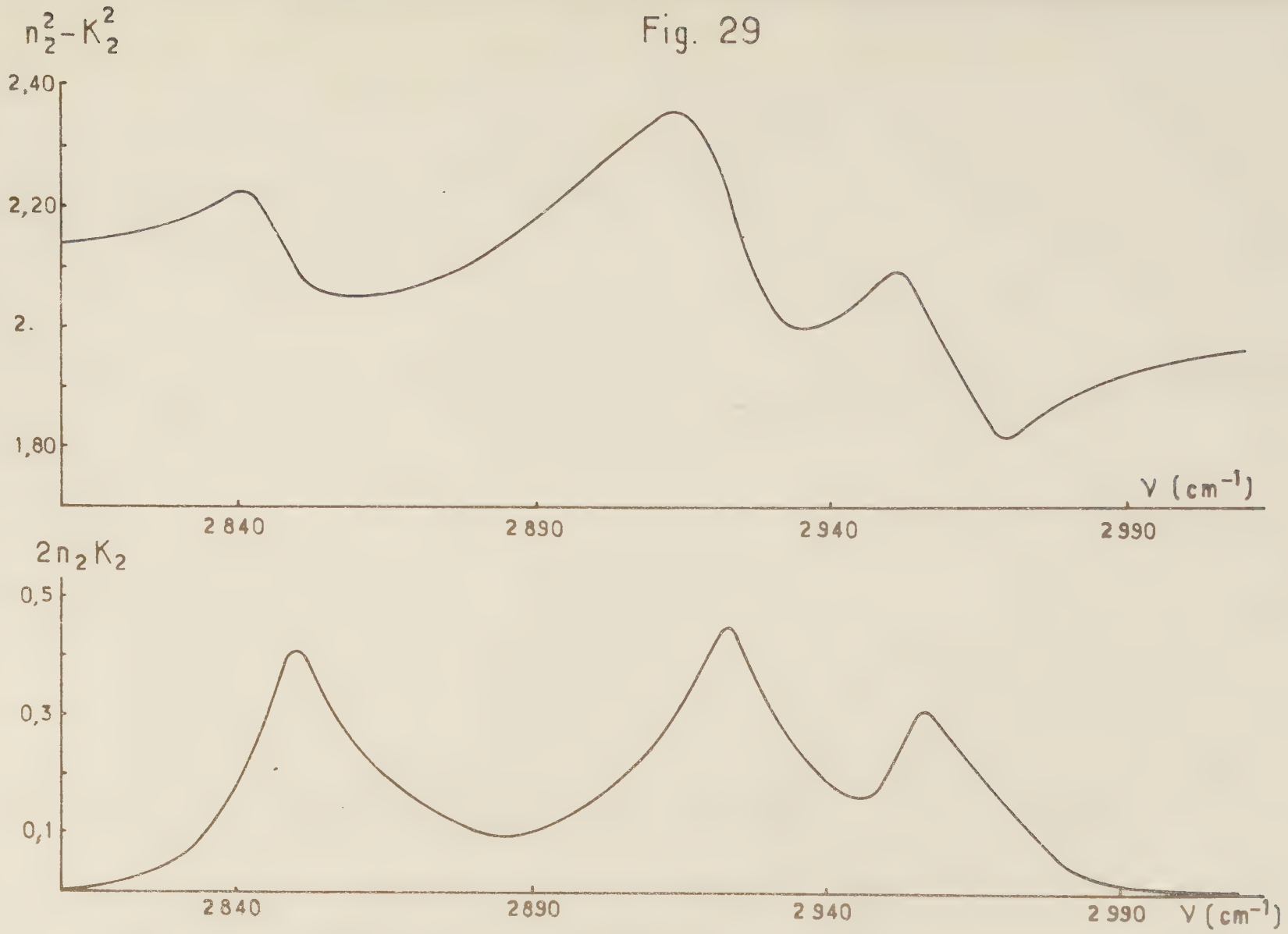
Les bandes que nous avons observées dans la région de 3 μ , correspondent aux bandes de valence des groupements CH, CH_2 et CH_3. Nous donnerons d'abord le résultat du calcul par R.T.A. des indices d'absorption n et $\varkappa$; nous étudierons ensuite la continuité de n_2 en fonction de la longueur d'onde, pour les différentes méthodes utilisées puisque les autres, interférentielle et réfractomètre d'Abbe, ne donnent que cet indice.

IV.2.1 - Résultats des mesures de n_2 et $\varkappa_2$.

Les bandes d'absorption étant pour la plupart très intenses ($\varkappa$ de l'ordre de 0,1 et plus), nous avons étudié les variations de $n_2^2 - \varkappa_2^2$ et $2n_2\,\varkappa_2$ en fonction de la fréquence. Ce sont en effet ces grandeurs qui fournissent les caractéristiques d'une bande, largeur et intensité, et qui sont comparables théoriquement aux expressions classiques de Ketteler-Helmholtz.

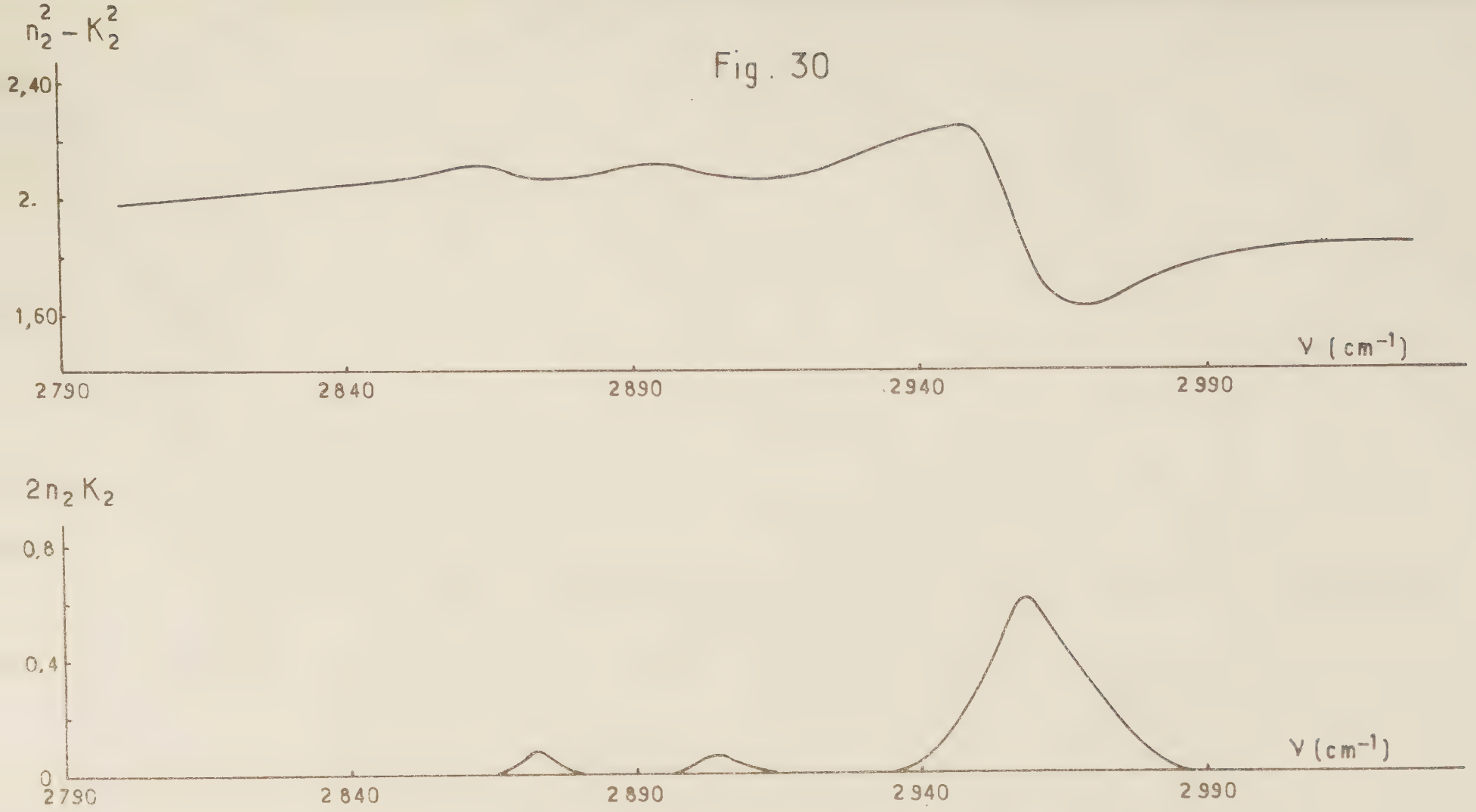
Les figures (29), (30), (31), (32), (33), (34) montrent pour respectivement l'octane, l'isooctane, l'hexane, le cyclohexane, le cyclohexanol et le p-dioxane les variations de $n_2^2 - \varkappa_2^2$ et $2n_2\,\varkappa_2$ en fonction du nombre d'onde $\nu(cm^{-1})$ dans la région des bandes d'absorption. Dans cette région s'étendant de 2800 à 3000 cm^{-1}, nous observons que chaque corps présente plusieurs bandes très intenses plus ou moins séparées. Examinons plus précisément les courbes obtenues. L'octane (fig. 29) possède trois bandes situées à 2850, 2923 et 2956 cm^{-1}. La bande à 2850 cm^{-1} est assez bien isolée et nous constatons qu'elle est en bon accord, au moins dans sa partie de gauche, avec la forme théorique des bandes donnée par les relations de Ketteler-Helmholtz : le maximum de $2n_2\varkappa_2$ coïncide avec le point d'inflexion de la courbe $n_2^2 - \varkappa_2^2$; la largeur à mi-hauteur de $2n_2\varkappa_2$ correspond aux positions des maximums et minimums de $n_2^2 - \varkappa_2^2$. La partie droite de la bande est perturbée par la présence de la 2ème bande d'absorption. Les deux autres bandes sont plus perturbées,

Fig. 29



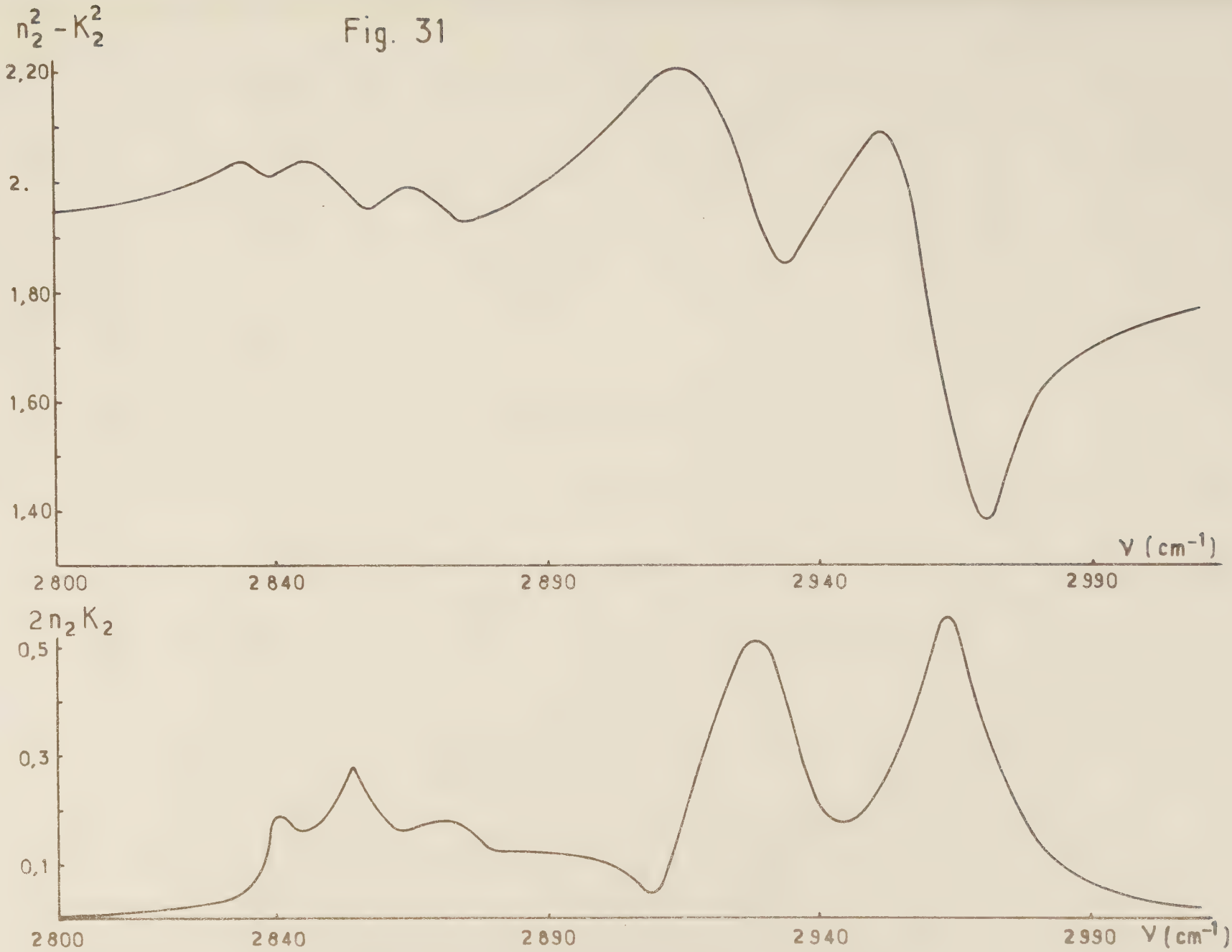
Constantes optiques de l'octane

Fig. 30



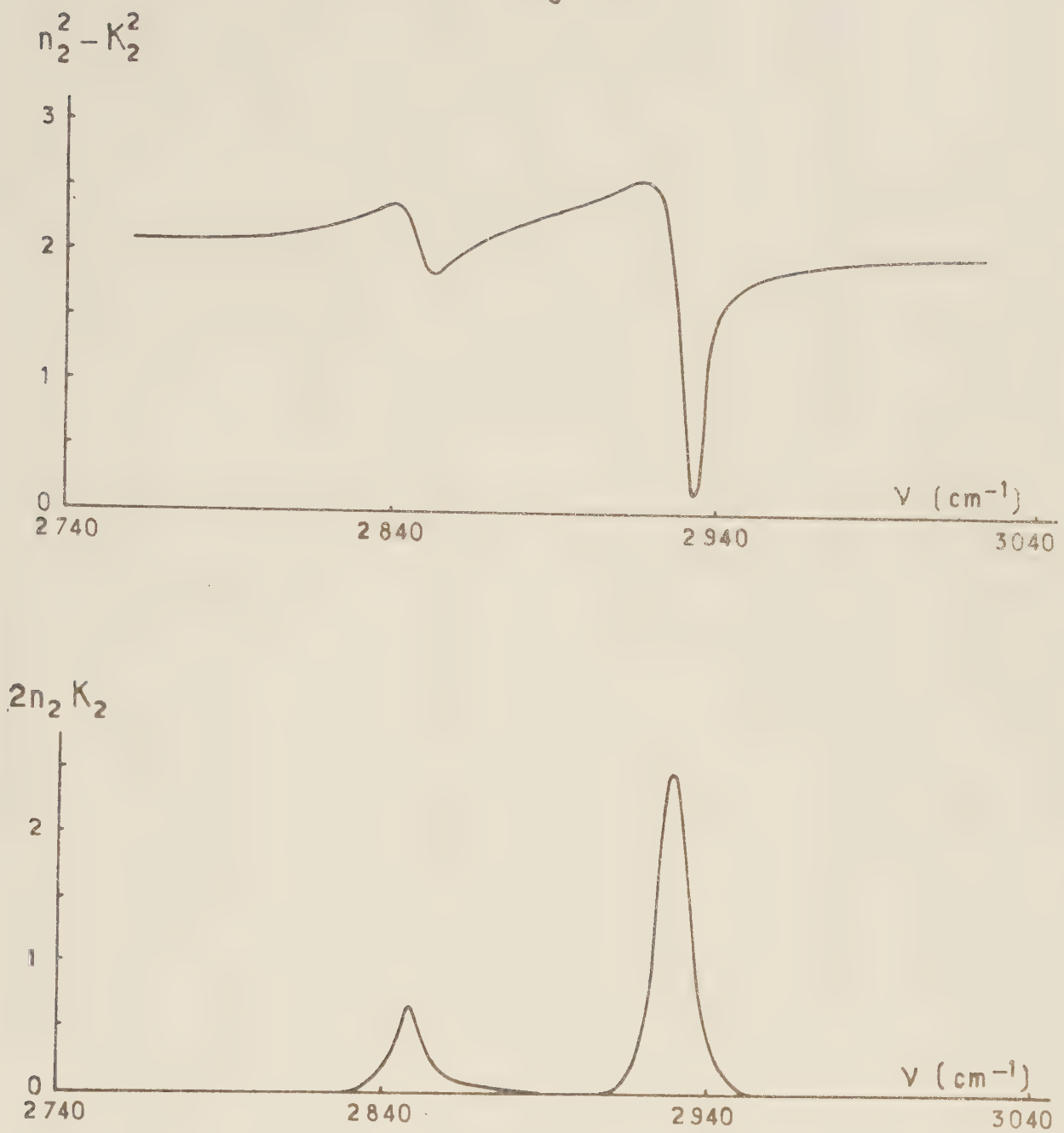
Constantes optiques de l'isooctane

Fig. 31



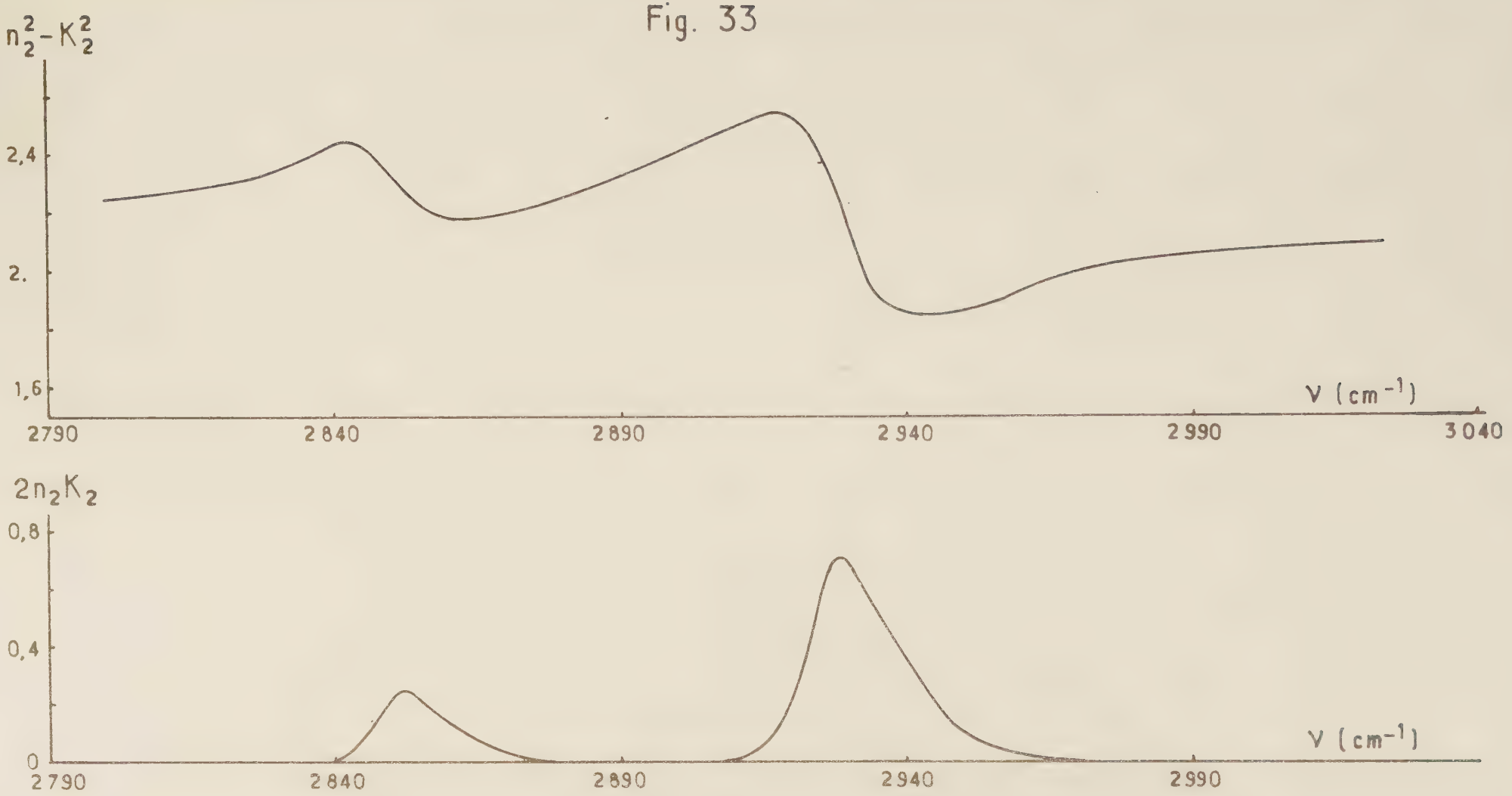
Constantes optiques de l'hexane

Fig. 32



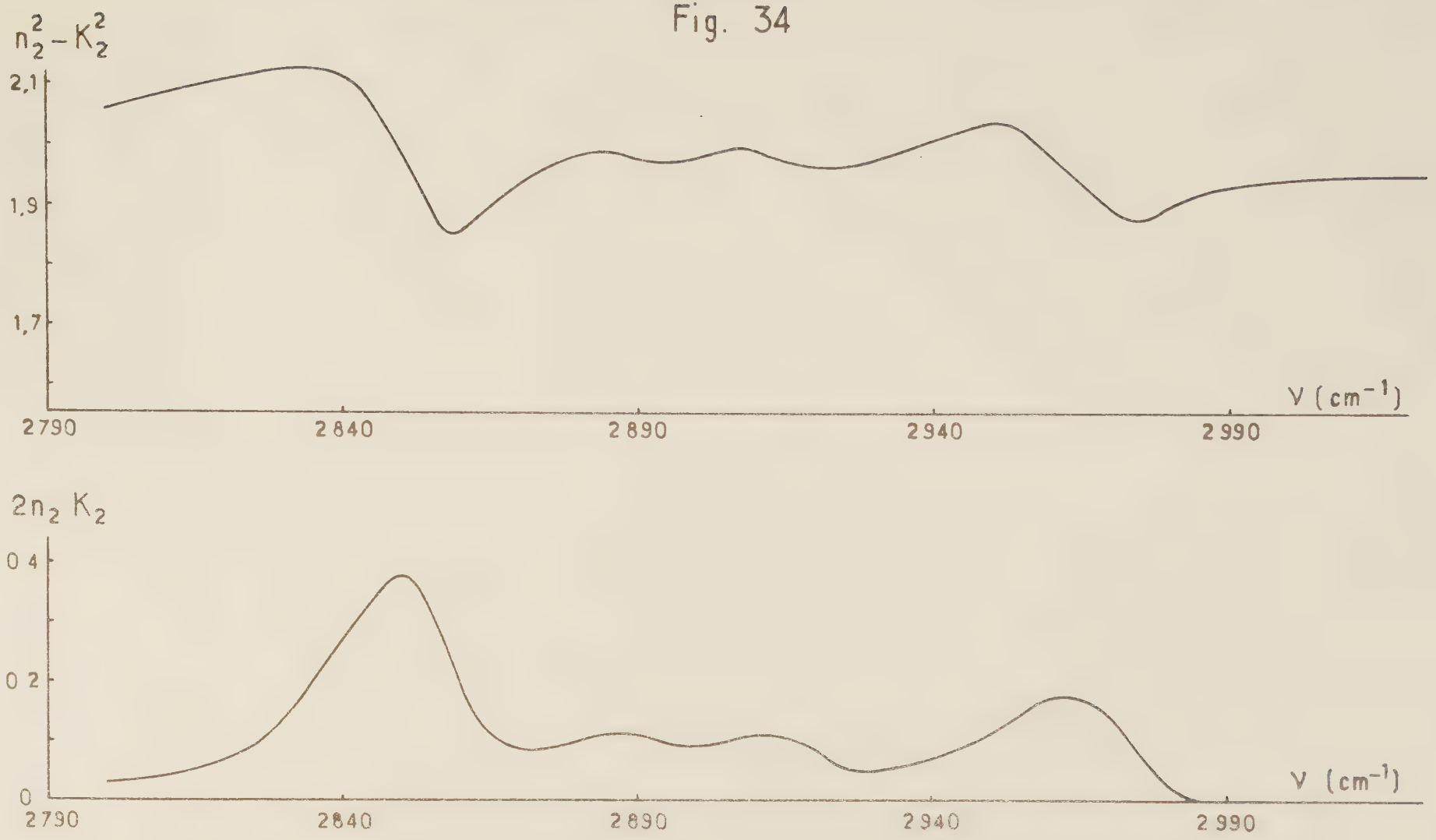
Constantes optiques du cyclohexane

Fig. 33



Constantes optiques du cyclohexanol

Fig. 34



Constantes optiques du p.dioxane

car elles sont proches l'une de l'autre et assez intenses. L'isooctane (fig. 30) possède aussi trois bandes à 2874, 2906 et 2956 cm^{-1}, mais les deux premières sont très faibles et seule la troisième est intense. On peut considérer cette dernière comme isolée et une étude plus précise de sa forme permet de constater que les résultats que nous obtenons sont convenables (en particulier on peut voir que la valeur du maximum de $2n_2 \varkappa_2$ est égale à l'amplitude de variation de $n_2^2-\varkappa_2^2$). L'hexane (fig. 31) possède un plus grand nombre de bandes et deux d'entre elles seulement sont assez bien isolées, l'une est à 2927 et l'autre à 2967 cm^{-1}. Les trois corps que nous venons d'étudier correspondent tous à une absorption moyenne (maximum de $\varkappa$ de l'ordre de 0,15). Il en est tout autrement pour le cyclohexane (fig. 32) dont la valeur maximale de $\varkappa$ est de l'ordre de 0,8. Pour un tel corps, il est évident que nous ne nous sommes pas placée dans les meilleures conditions expérimentales; il aurait été préférable d'utiliser un prisme d'indice beaucoup plus élevé (en germanium par exemple). La figure 32 montre l'existence de deux bandes pour le cyclohexane, elles sont bien séparées, malgré le manque de précision certain des résultats pour un corps d'aussi forte absorption. Les deux mêmes bandes, légèrement déplacées, existent pour le cyclohexanol (fig. 33), mais elles sont plus faibles ($\varkappa_{2_{max.}} \simeq 0,2$). Le dioxane enfin (fig.34) possède un grand nombre de bandes non séparées, l'absorption maximale est moyenne (de l'ordre de 0,1).

Nous avons calculé à titre de comparaison, les intensités de l'ensemble des bandes observées dans la région de 3 μ . L'intensité intégrée A d'une bande se définit comme l'intégrale du coefficient d'absorption:

$$A = \int k \, d\nu$$

Si ν_o est la fréquence du centre de la bande, l'intensité A peut en première approximation se calculer par l'expression :

$$A = 4 \pi \nu_o \int \varkappa \, d\nu$$

Nous avons calculé l'intensité de l'ensemble des bandes observées dans la région de 3 μ . Nos résultats sont portés dans le tableau II et nous les comparons à ceux obtenus par J. VINCENT (6) par la méthode interférentielle (dernière colonne du tableau).

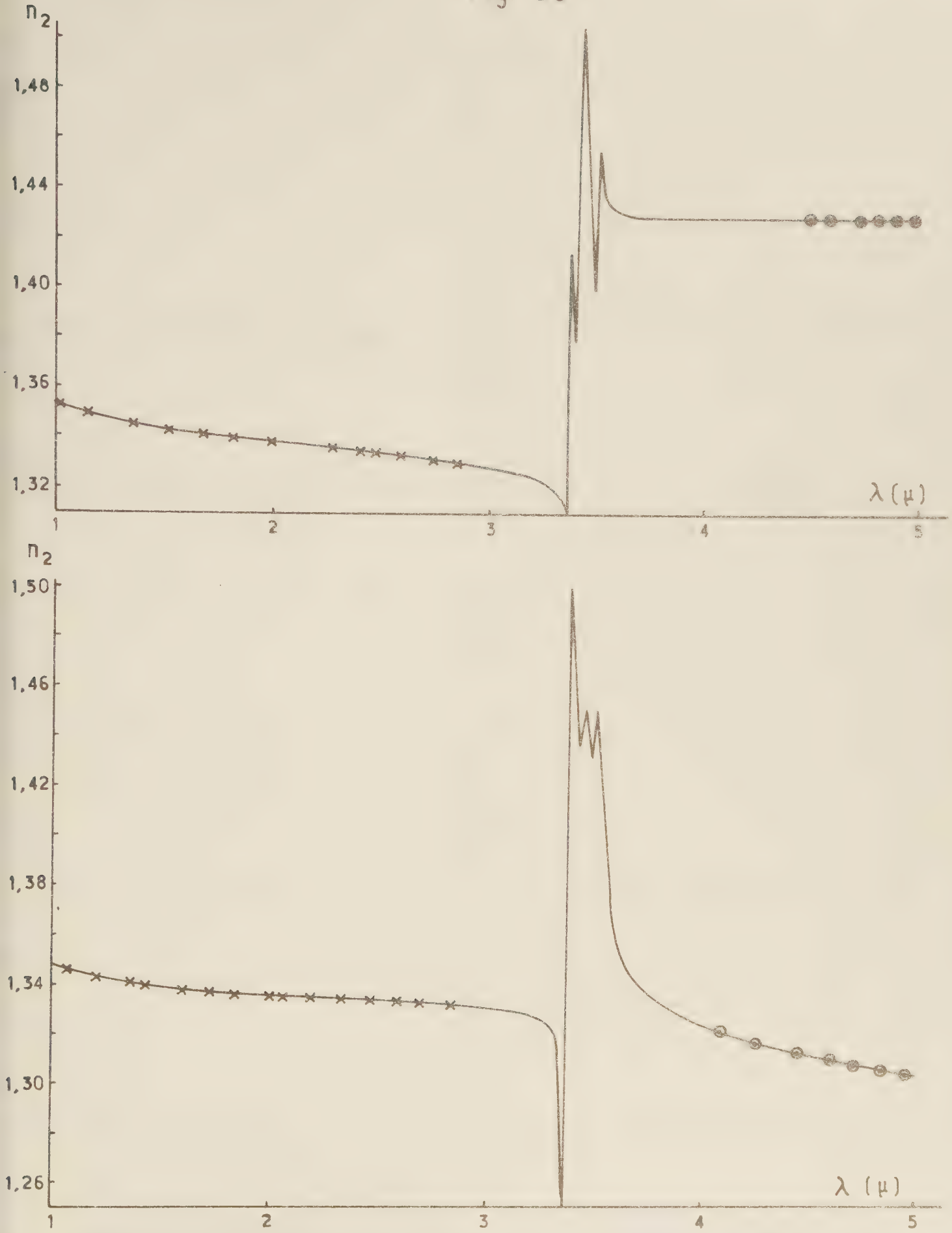
Tableau II

Nature du corps étudié	Position ν_o du centre de la bande cm^{-1}	Intensité de la bande $cm^{-2} \times 10^5$	Résultats antérieurs d'intensité $cm^{-2} \times 10^5$
Cyclohexane	2910	5,3	4,9
Hexane	2920	4,3	5,2
p-dioxane	2890	3,1	3,7
Octane	2900	4,2	
Isooctane	2940	1,2	
Cyclohexanol	2900	1,9	

Nous constatons un écart de 10 à 20 % entre les deux résultats. Ceci n'a rien d'étonnant, puisque dans nos mesures il y a deux causes d'erreur dans le calcul de A : l'une provient de la largeur de fente spectrale, qui n'est pas négligeable devant la largeur des bandes et l'autre provient de l'incertitude sur $\varkappa$, qui est certainement supérieure à 10 % d'après les résultats du chapitre II, car nous ne nous sommes pas mis dans les conditions optimales d'observation.

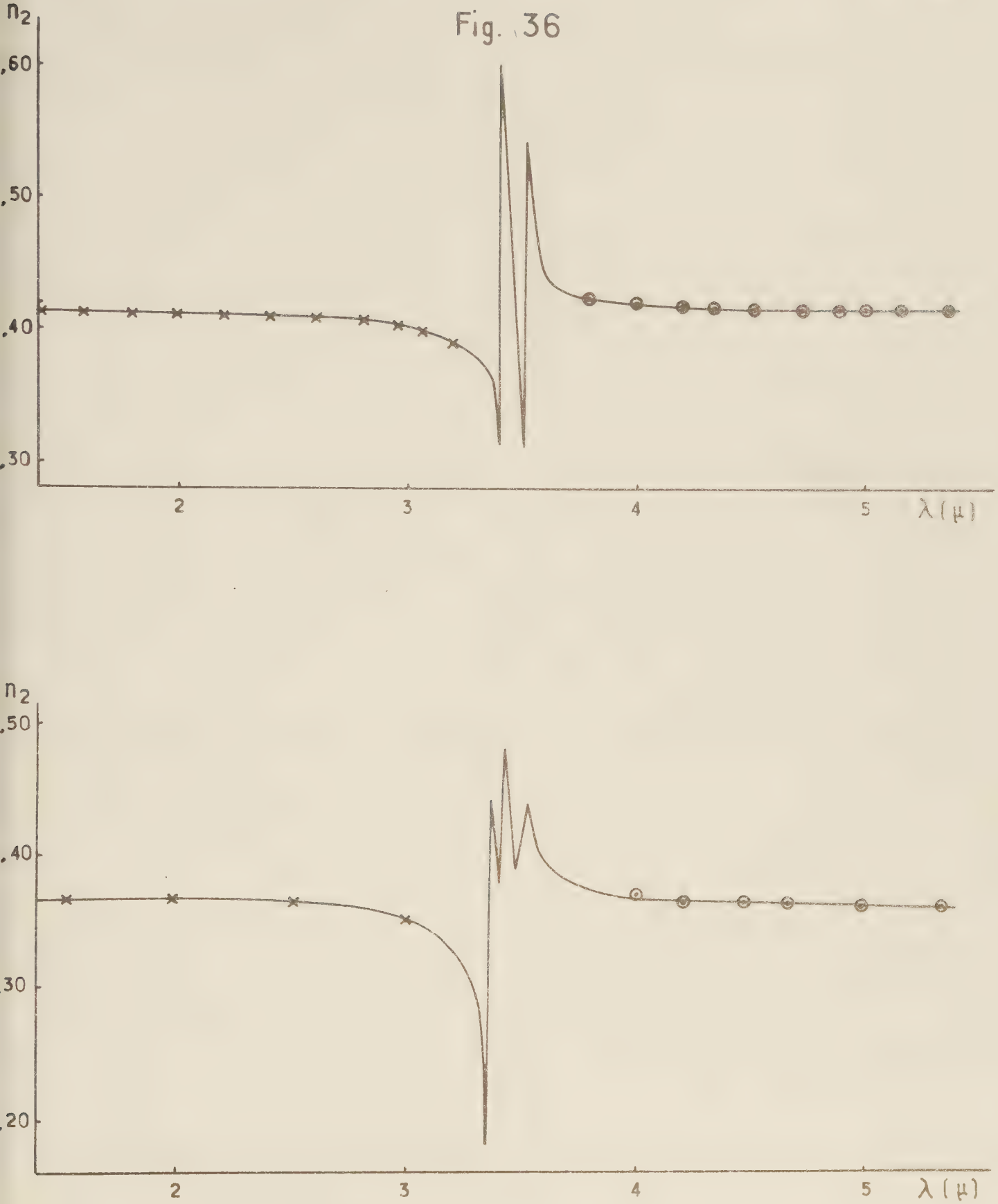
L'ensemble de ces courbes prouve que la réflexion totale atténuée permet d'obtenir les indices n et $\varkappa$ pour un domaine assez étendu de valeurs de l'absorption. Il nous a paru inutile de montrer que nos couples de courbes $n_2^2 - \varkappa_2^2$ et $2n_2 \varkappa_2$ étaient bien liés par les formules de Kramers Kronig car, à longueur d'onde donnée $n_2^2 - \varkappa_2^2$ et $2n_2 \varkappa_2$ sont obtenus comme partie réelle et partie imaginaire d'une même variable et ne résultent pas de mesures indépendantes.

Fig. 35



Indice de réfraction de l'octane et de l'isooctane en fonction de λ mesuré par 3 méthodes : intérieur des bandes par RTA,
○ interférences × réfractomètre d'Abbe

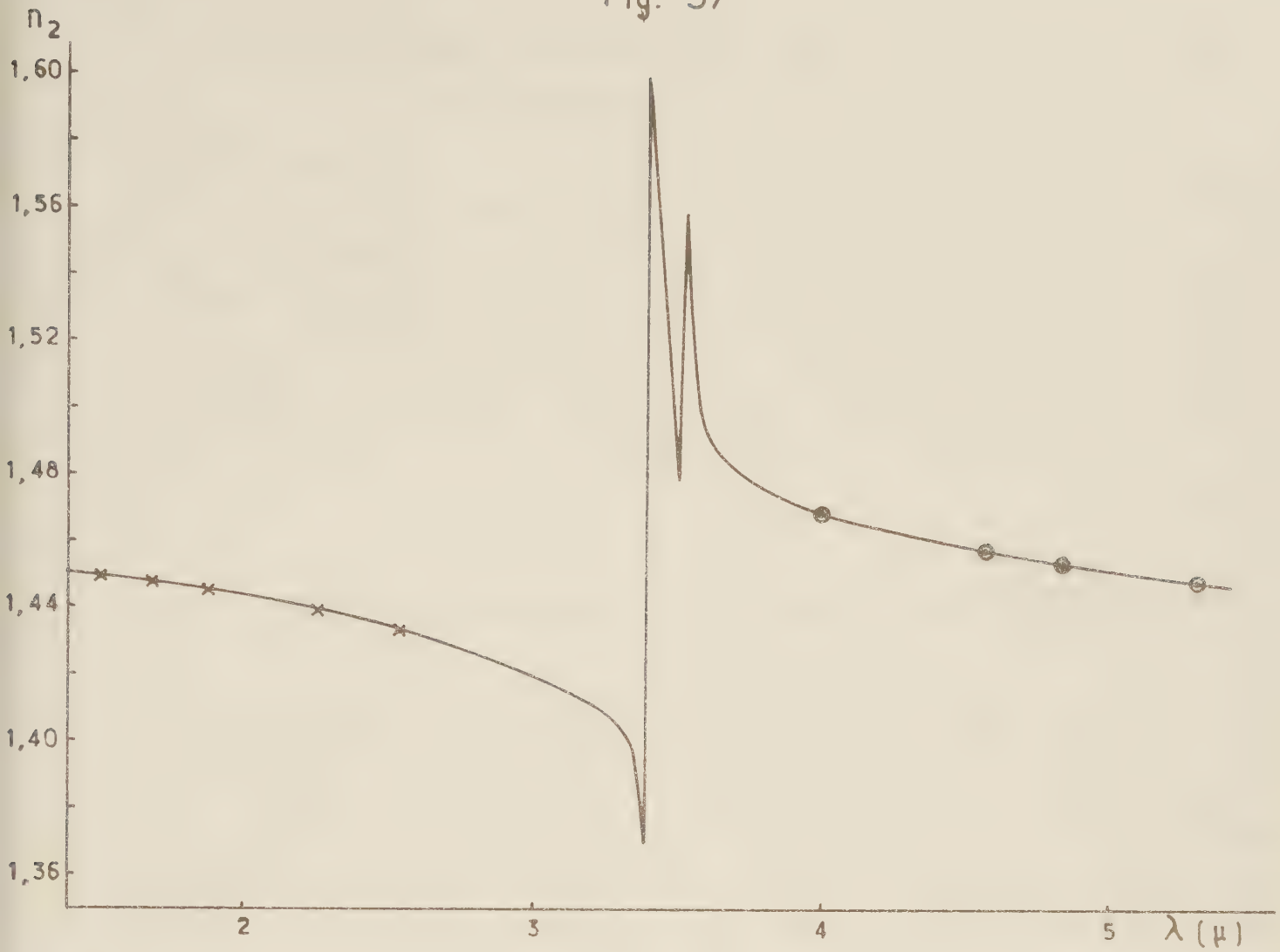
Fig. 36

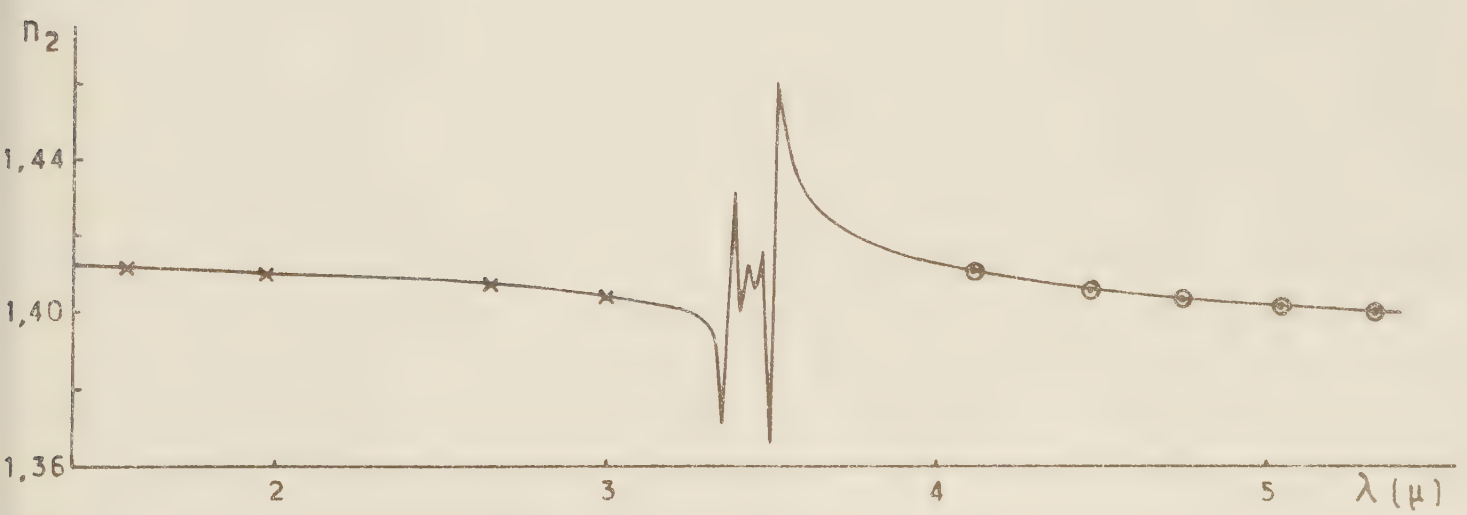


Indice de réfraction du cyclohexane et de l'hexane en fonction de λ mesuré par 3 méthodes : intérieur des bandes par RTA.

• : interférences × : réfractomètre d'Abbe

Fig. 37





Indice de réfraction du cyclohexanol et du p.dioxane en fonction de λ mesuré par 3 méthodes : intérieur des bandes par RTA,

⊙ : interférences × : réfractomètre d'Abbe

IV.2.2 - Etude de l'indice n , dans les bandes et à l'extérieur des bandes.

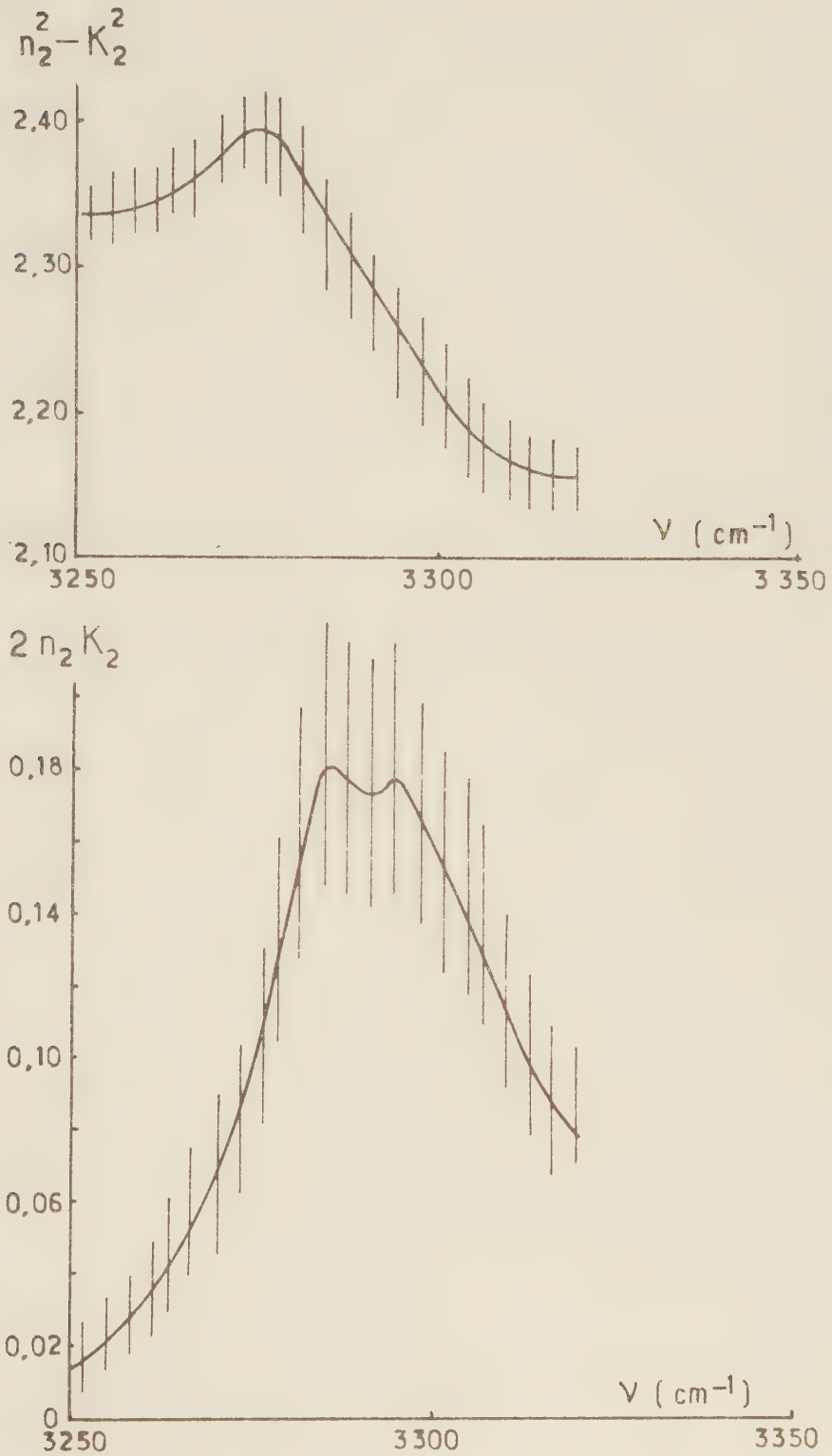
Les figures (35), (36), (37) donnent la variation de n_2 en fonction de la longueur d'onde, de 1,4 μ à 5,4 μ . En dehors des bandes et pour des longueurs d'onde inférieures à 3 μ , nous avons utilisé la méthode du réfractomètre d'Abbe, et, pour les longueurs d'onde supérieures, la méthode par interférences. Nous observons une très bonne continuité des courbes d'indice, ce qui correspond à un bon accord entre les trois méthodes lorsque l'absorption est faible.

IV.3 - Etude du chloroforme et de l'éthynylbenzène $H-C_{Cl}^{Cl}Cl$ et $C_6H_5C \equiv CH$.

Le but de cette étude était de vérifier les résultats théoriques sur les erreurs obtenus au deuxième chapitre. Nous avons donc choisi une bande assez faible du chloroforme et une bande très forte de l'éthynylbenzène. Nous avons réalisé les expériences pour les deux polarisations de la lumière et avons essayé de choisir les angles optimaux donnés par les figures 21 et 22.

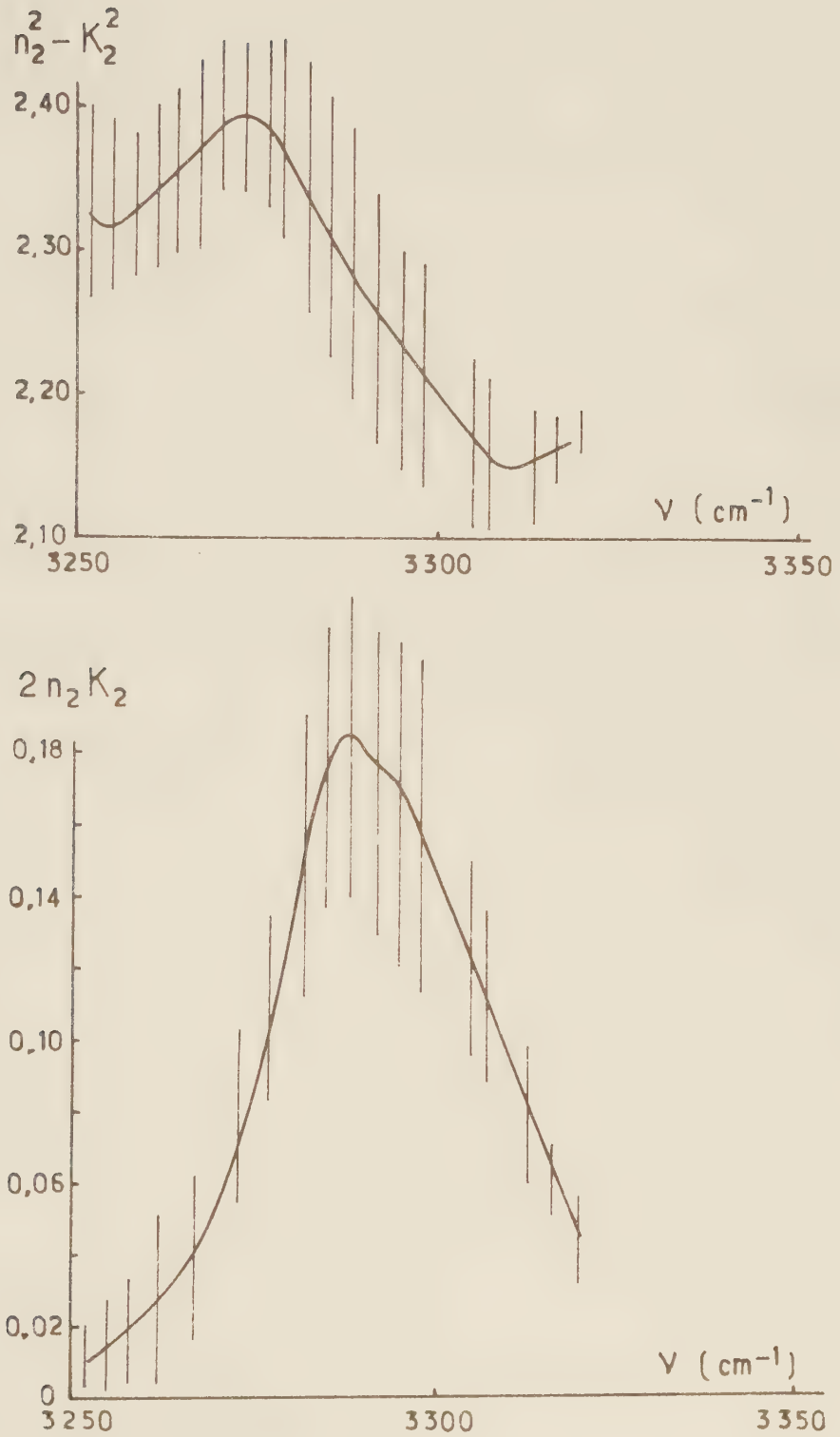
Lorsque l'indice d'absorption est élevé, il n'est pas possible de choisir les angles d'incidence de façon qu'ils soient les meilleurs en tous les points de la bande. On est amené à prendre un éventail assez large d'angles d'incidence, de façon à recouvrir le mieux possible la variation totale de l'indice d'absorption dans la bande. Il est donc nécessaire de faire au moins une expérience préliminaire destinée à fournir l'ordre de grandeur de l'indice d'absorption, afin de mieux choisir les angles pour le résultat définitif. Les figures 38 et 39 représentent les variations de $n_2^2 - \varkappa_2^2$ et $2n_2\varkappa_2$ pour l'éthynylbenzène en fonction de la fréquence, pour les polarisations respectivement perpendiculaire et parallèle de la lumière, la figure 40 est l'analogue pour le chloroforme (courbes I et II). Pour l'éthynylbenzène, nous n'avons malheureusement pas pu faire des mesures au delà de 3320 cm^{-1}, par suite de la forte absorption du prisme de trisulfure d'arsenic dans cette région. Les traits verti-

Fig. 38



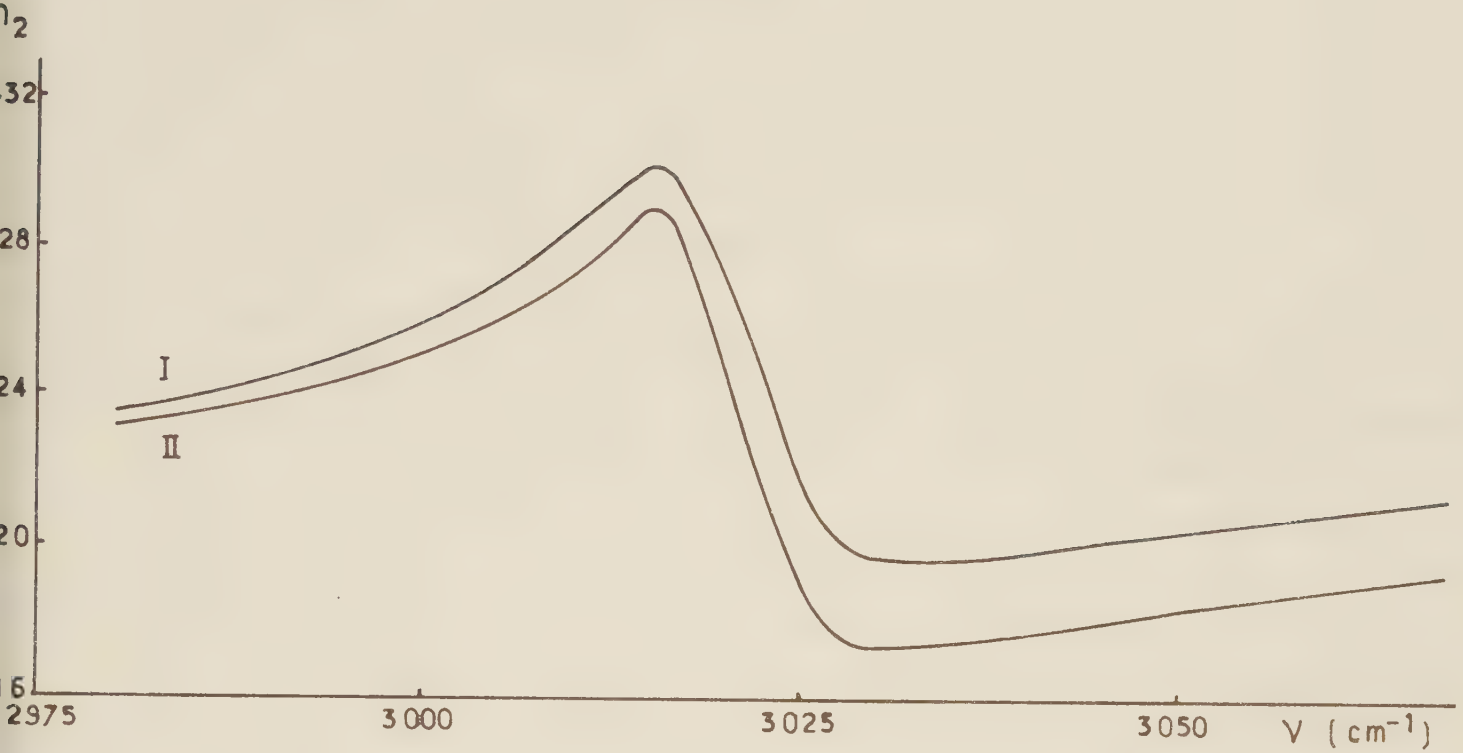
Constantes optiques de l'éthynylbenzène en polarisation ⊥

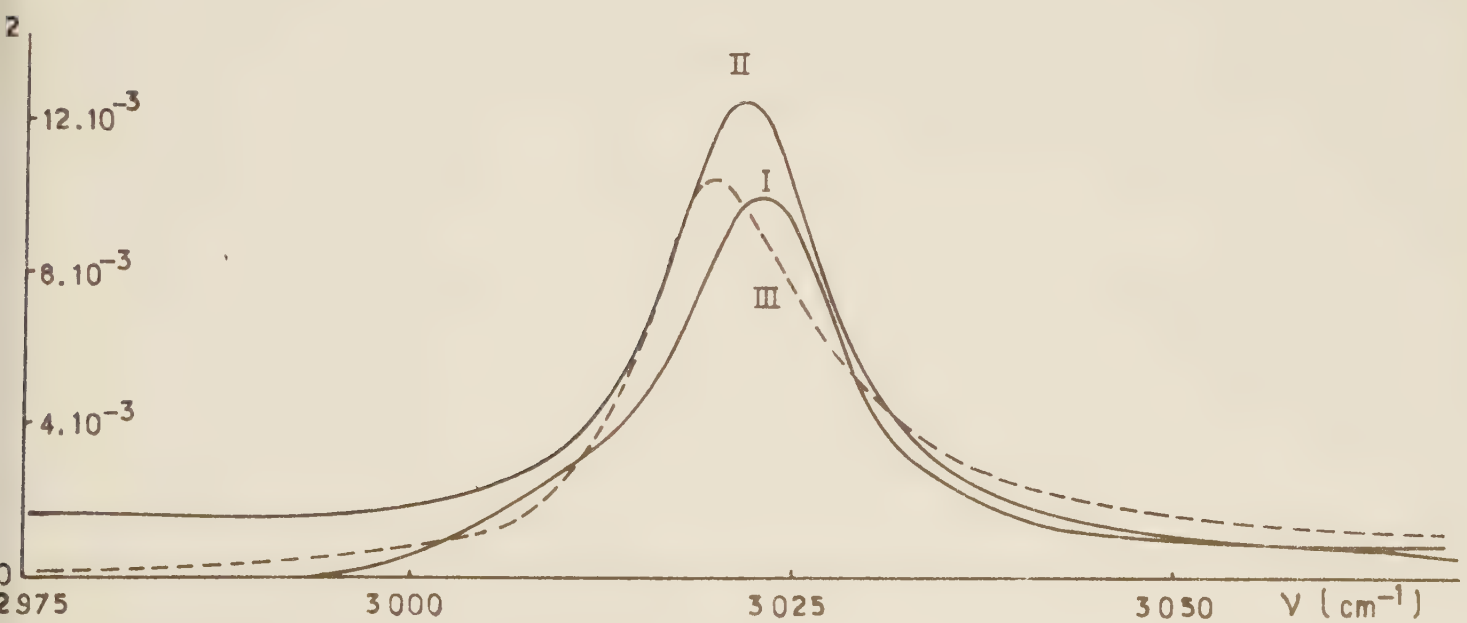
Fig. 39



Constantes optiques de l'éthynylbenzène en polarisation //

Fig. 40





Constantes optiques du chloroforme en polarisation ⊥ et // (courbes I et II) et comparaison avec la méthode par absorption (courbe III).

caux représentent les erreurs calculées. Il nous parait nécessaire de donner la signification de ces erreurs; si les mesures n'étaient entachées d'aucune incertitude, une seule valeur du couple (n , $\varkappa$) serait compatible avec les observations R_i . Mais à chaque valeur R_i correspond une erreur ΔR_i et il est nécessaire de supposer que chaque couple (n , $\varkappa$) est connu avec une erreur (Δn , $\Delta\varkappa$) pour permettre la compatibilité des valeurs R_i observées. Ces erreurs sont calculées automatiquement par le programme de dépouillement que nous avons décrit au deuxième chapitre.

Il faut néanmoins remarquer que les courbes donnant n_2 et $\varkappa_2$ ont été obtenues à partir d'enregistrements de spectres continus en fonction de la longueur d'onde, les barres d'erreur tracées correspondent donc à des translations possibles $\pm \Delta n$ et $\pm \Delta\varkappa$ des courbes $n = f(\lambda)$ et $\varkappa = f(\lambda)$ dans leur ensemble. C'est pourquoi nous avons pu dessiner une structure à la bande d'éthynylbenzène bien que l'incertitude absolue soit très importante. La comparaison des figures 38 et 39 indique un bon accord entre les résultats pour les deux polarisations de la lumière. Les erreurs sont un peu plus faibles en polarisation perpendiculaire, ce qui vérifie les résultats du deuxième chapitre (voir fig. 23 et 24) : puisque l'indice d'absorption $\varkappa$ est très élevé et que l'indice de réfraction relatif n est de l'ordre de 0,6 à 0,7, on peut constater sur les figures 23a et 24a que les erreurs $\Delta n_\perp$ et $\Delta n_{//}$ sont alors du même ordre de grandeur et que $\frac{\Delta\varkappa_\perp}{\varkappa_\perp}$ est inférieur à $\frac{\Delta\varkappa_{//}}{\varkappa_{//}}$.

On peut constater sur la figure 38 que l'éthynylbenzène possède en fait une bande double : les deux composantes sont bien séparées sur la courbe $2n_2\ \varkappa_2$. Ce résultat est bien connu en solution, il s'agit d'une résonance de Fermi entre la fondamentale $\nu_{C\equiv H}$ et une combinaison. Par suite de la moins bonne précision pour les résultats obtenus en lumière parallèle, ce phénomène est moins bien observé sur la courbe 39. De plus, étant donné que la largeur de fente spectrale (3,9 cm^{-1}) n'est pas faible devant la distance des deux composantes, la forme des courbes au voisinage de cette bande ne peut être précise.

Pour le chloroforme, la situation est tout à fait différente : $n_2 \simeq 0,6$ et $\varkappa_2 \simeq 10^{-3}$. Nous avons aussi effectué les mesures pour les deux polarisations de la lumière. Le calcul nous a montré que les erreurs sur n_2 et $\varkappa_2$ sont légèrement inférieures en polarisation parallèle, ce qui correspond aux résultats trouvés au chapitre 2. Sur la figure 40 sont portées les valeurs de n_2 et $\varkappa_2$ en fonction de ν (plus intéressantes que $n_2^2 - \varkappa_2^2$ et $2n_2\varkappa_2$ puisque la bande est faible) obtenues à partir des mesures en polarisation perpendiculaire (courbe I) et en polarisation parallèle (courbe II). On constate tout d'abord un accord sur l'ensemble des courbes, on observe aussi un fait qui peut paraître curieux : pour les plus grandes valeurs du nombre d'ondes les deux courbes $\varkappa_2$ coïncident parfaitement et les courbes n_2 ont un assez grand écart, et le phénomène inverse se produit pour les petites valeurs du nombre d'ondes. On peut expliquer cela par le fait que les erreurs sur n_2 et $\varkappa_2$ ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Enfin nous avons pu faire une comparaison intéressante avec une mesure de $\varkappa_2$ faite par absorption dans le laboratoire, ce qui va nous permettre d'avoir une bonne estimation de la précision de la méthode R.T.A. pour les faibles absorptions. La transmission est la méthode généralement utilisée pour d'aussi faibles valeurs de $\varkappa_2$. Les résultats sont portés sur la courbe III. Malgré un léger décalage de 2 cm^{-1} dans la position du maximum en polarisation // et de 4 cm^{-1} en polarisation $\perp$, les résultats sont tout à fait comparables tant que $\varkappa_2$ est supérieur à 10^{-3}, en particulier l'absorption maximale est connue à mieux que 20 % près. Par contre, la très grande dissymétrie de la courbe observée en transmission ne se retrouve pas en R.T.A. Dans les ailes de la bande, l'erreur relative devient très importante et la méthode par absorption est certainement préférable. On peut donc estimer la limite inférieure de la réflexion totale atténuée à $\varkappa_2 \simeq 2$ à 4.10^{-3} .

- V - Discussion des résultats et conclusion.

La réflexion totale atténuée nous a permis d'étudier des bandes d'absorption d'intensités très variées et si nous n'avons pas eu toute la précision désirée, nous savons, d'après l'étude théorique des conditions expérimentales faites au chapitre II, que nous ne nous sommes pas toujours placée dans les meilleures conditions. Nous avons mesuré des indices d'absorption $\varkappa_2$ compris entre 10^{-3} et 0,8 , et pour les valeurs les plus élevées, il aurait fallu faire des observations sous des angles d'incidence très grands (voir les figures 21 et 22). Mais là intervient une limitation due à notre appareil : l'angle d'incidence ne peut être supérieur à 49°. Il serait d'autre part nécessaire, pour l'étude des bandes très intenses, d'abaisser l'indice relatif n en prenant un prisme en germanium par exemple comme le font certains auteurs (7).

C'est pourquoi nous devons distinguer deux faits : d'abord la limite de validité de la méthode R.T.A. telle que nous l'avons appliquée avec l'appareil dont nous disposons et ensuite la limite de validité dans les conditions d'utilisation optimale. Pour les bandes d'absorption moyenne comme l'éthynylbenzène, l'erreur au maximum ($\varkappa \simeq 0,06$) est de l'ordre de 25 à 30 % et évidemment la méthode par réflexion normale parait plus satisfaisante. Mais CRAWFORD utilisant un appareillage mieux adapté peut mesurer des indices d'absorption beaucoup plus élevés atteignant 1,4 (7). La situation est différente pour les faibles absorptions. Comme les pointages d'angles se font avec une très bonne précision, il est tout à fait possible de se placer dans les conditions optimales pour les bandes d'absorption moyenne ($10^{-2} \leqslant \varkappa_2 \leqslant 10^{-1}$). Les résultats que nous avons obtenus pour le chloroforme montrent que la réflexion totale atténuée peut être utilisée jusqu'à des valeurs de l'absorption de 5.10^{-3}. L'appareil dont nous disposons parait donc mieux adapté à l'étude des bandes assez faibles qu'à celle des bandes très fortes. Nous avons montré au 2ème chapitre que les erreurs sur n_2 et $\varkappa_2$ sont proportionnelles à l'incertitude ΔR sur la mesure de R , une diminution de ΔR par un facteur 2 permettant d'obtenir les constantes optiques n_2 et

$\varkappa_2$ à 10 % dans un domaine étendu de l'absorption $5.10^{-3} < \varkappa_2 < 10^{-1}$, ce qui rendrait la méthode R.T.A. extrêmement utile, et nous pensons qu'il est tout à fait possible d'augmenter la précision sur R .

En résumé, l'appareil que nous possédons permet d'obtenir les indices n_2 et $\varkappa_2$ pour $5.10^{-3} < \varkappa_2 < 10^{-1}$ à mieux de 20 % près, une amélioration de la précision sur la mesure du pouvoir réflecteur diminuerait sensiblement les erreurs sur n_2 et $\varkappa_2$ et l'utilisation d'un prisme d'indice beaucoup plus élevé permettrait d'étendre le domaine d'utilisation vers de plus grandes valeurs de $\varkappa_2$. La méthode de réflexion totale atténuée permet de faire la jonction avec la méthode d'absorption, d'un côté, et avec celle de réflexion normale à l'autre extrémité.

CONCLUSION

L'intérêt porté à l'étude des propriétés optiques des substances absorbantes est relativement récent; il s'est développé en même temps que l'extension des méthodes de l'optique aux domaines de l'ultraviolet et de l'infrarouge et que l'apparition des ordinateurs permettant de traiter numériquement des problèmes qui n'avaient autrefois qu'un intérêt académique.

Au moment où ce travail a commencé, il n'existait aucune étude systématique des facteurs de réflexion et de transmission à la surface de milieux absorbants isotropes; il paraissait intéressant, par ailleurs, d'étendre la méthode du réfractomètre d'Abbe, relativement précise, aussi loin que possible dans l'infrarouge.

Après avoir établi les formules générales permettant l'étude critique de cette méthode, nous avons montré que cette dernière conduisait (en transmission) à des résultats systématiquement erronés lorsque l'indice d'absorption dépassait 10^{-4}; son emploi est donc limité pratiquement au très proche infrarouge.

L'application des formules de la réflexion à l'étude de la réflexion totale atténuée se révèle par contre beaucoup plus intéressante, étant donné l'engouement suscité par ce procédé lors de son introduction et les applications nombreuses qui en ont été proposées. Nous avons montré, par le calcul et au moyen de quelques exemples, que là encore il fallait se montrer très prudent et que le simple enregistrement de spectres R.T.A. pouvait conduire à des résultats assez différents de ceux observés par transmission. La méthode qui consiste à calculer les deux constantes optiques est plus sûre, mais elle nécessite un appareillage assez précis, beaucoup plus perfectionné que ceux trouvés actuellement dans le commerce et un dépouillement par ordinateur au moyen d'un programme très élaboré. Le calcul

d'erreur que nous avons effectué montre également qu'il serait nécessaire d'augmenter la précision des mesures photométriques pour avoir une bonne détermination des constantes optiques dans un large domaine d'absorption. La réflexion totale atténuée reste une méthode de recherche, applicable par des physiciens, mais ne peut, pour l'instant, en aucune manière, devenir un procédé industriel et supplanter les méthodes classiques de transmission. Toutefois elle se montre extrêmement précieuse, lorsqu'elle est utilisée avec toutes les précautions nécessaires, car elle permet de combler la lacune qui existait autrefois entre les mesures par transmission et les mesures par réflexion dans l'air, dans la détermination des constantes optiques.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

1) H.ARZELIES
Ann. de Phys. (1947) p. 178

2) J.VINCENT-GEISSE; J.DAYET
J. de Phys. 26 (1965) p.66

3) A.VASICEK
J. de Phys. 25 (1964) p.183

4) J.FAHRENFORT
Spectrochim. Acta, 17 (1961) p.698

Chapitre I

1) H.ARZELIES
Ann. de Phys. (1947) p.178

2) L.N.HADLEY; D.M.DENNISON
J.O.S.A. 37 (1947) p.451

3) M.BORN; E.WOLF
"Principles of optics." Pergamon press - New York 1959

4) J.VINCENT-GEISSE; J. DAYET
J. de Phys. 26 (1965) p.66

5) A.VASICEK
J. de Phys. 25 (1964) p.183

6) R.J.BELL; K.R.ARMSTRONG; C.S.NICHOLS; R.W.BRADLEY
J.O.S.A. 59 (1969) p.187

7) H.DAMANY; V.CHANDRASEKHARAN
J.O.S.A. 58 (1968) p.763

8) H.B.HOLL
J.O.S.A. 57 (1967) p.683

9) H.DAMANY; E.UZAN
Optica Acta, 17 (1970) p.131

Chapitre II

1) J.FAHRENFORT
Spectrochim. Acta, 17 (1961) p.698

2) SEEGERT
Thèse, Berlin 1908

3) J.VINCENT-GEISSE
Diplôme d'Etudes Supérieures., Paris 1943

4) J.VINCENT-GEISSE
C.R. Acad. Sc. Paris, 224 (1947) p.650

5) J.JAFFE; U.OPPENHEIM
J.O.S.A. 47 (1957) p.782

6) W.N.HANSEN
Spectrochim. Acta, 21 (1965) p.209

7) W.N.HANSEN
Spectrochim. Acta, 21 (1965) p. 815

8) JJ.DAYET; J.VINCENT-GEISSE
J. de Phys. 29 (1968) p.1005

9) N.J.HARRICK; F.K. du PRE
Appl. Optics, 5 (1966) p.1739

10) V.M.ZOLOTAREV; L.D.KISLOVSKII
Optics and Spectry. 19 (1965) p.346

11) J.FAHRENFORT; W.M.VISSER
Spectrochim. Acta, 18 (1962) p.1103

12) J.FAHRENFORT; W.M.VISSER
Spectrochim. Acta, 21 (1965) p.1433

13) J.DAYET; H.ETCHART
C.R. Acad. Sc. Paris 261 (1965) p.5379

14) A.C.GILBY; J.BURRjr.; B.CRAWFORD jr.
J. Phys. Chem. 70 (1966) p.1520

15) A.C.GILBY; J.BURR jr.; W.KRIEGER; B.CRAWFORD jr.
J. Phys. Chem. 70 (1966) p.1524

16) T.HIRSCHFELD
Spectrochim. Acta, 22 (1966) p.1823

17) B.CRAWFORD
(Communication personnelle)

18) P.F.RUSCH; W.H.KOEHLER; J.J.LAGOWSKI
Spectrochim. Acta, 25 A (1969) p.1527

- II - Méthode de la réflexion totale atténuée (R.T.A.)

II.1.- Principe de la méthode R.T.A. Remarques préliminaires.

II.2.- Détermination des positions des bandes.

II.3.- Etude d'un profil de bande.

II.4.- Détermination des constantes optiques.

II.5.- Comparaison des méthodes entre elles - Conclusion.

Chapitre III : Mesures.

- I - Introduction.

- II - Description de l'appareil.

- III - Etude des erreurs et choix des conditions expérimentales.

- IV - Résultats.

IV.1.- Eau

IV.2.- Etude des bandes de quelques liquides organiques.

IV.3.- Etude du chloroforme et de l'éthynylbenzène $H-C\overset{Cl}{\underset{Cl}{<}}Cl$ et $C_6H_5C = CH$

- V - Discussion des résultats et conclusion.

CONCLUSION